

На правах рукописи



БУЛАТОВ ФАРИД МУХАМЕДОВИЧ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ В РЕШЕНИИ  
ЗАДАЧ ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПО ДАННЫМ  
МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

25.00.05 – минералогия, кристаллография

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора геолого-минералогических наук

Казань – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии  
«Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных  
полезных ископаемых» (ФГУП «ЦНИИгеолнеруд»)

Официальные оппоненты:

академик РАН, доктор геолого-минералогических наук,  
профессор, директор Института геологии и  
геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН  
Вотяков Сергей Леонидович;

доктор геолого-минералогических наук, профессор  
Национального исследовательского технологического  
университета «МИСиС»  
Коровушкин Владимир Васильевич;

доктор физико-математических наук, профессор  
Казанского федерального университета  
Низамутдинов Назым Минсафович.

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится 28 марта 2013 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.081.09 при Казанском федеральном  
университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5, институт  
геологии и нефтегазовых технологий КФУ, ауд. 211.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им.  
Н.И.Лобачевского Казанского федерального университета.

Ваш отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения,  
просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18,  
Казанский федеральный университет, отдел аттестации научно-педагогических  
кадров. e-mail: regda@mail.ru

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



А.А.Галеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** В связи с сокращением запасов важнейших видов нерудного минерального сырья, вовлечением в производственную деятельность новых нетрадиционных его видов и «бедных» руд, необходимостью научного обоснования современных технологий его активации и передела все более актуальным становится привлечение для оценки качества сырья и кристаллохимических особенностей слагающих его минералов спектроскопических методов исследования.

Работы, проводимые в последние годы в этом направлении показали, что внедрение современных методов исследования, в том числе и резонансных – мессбауэровской спектроскопии (ЯГР), радиочастотных (ЭПР, ЯМР, ЯКР), оптической спектроскопии – позволяет на принципиально ином уровне решать вопросы кристаллохимии реальных минералов и расшифровать ту громадную информацию, которая в них самих заключена. Методические основы использования этих методов для решения генетических, минералогических и других задач сформулированы и решались в работах А.И.Гинзбурга, В.И.Кузьмина, Г.А.Сидоренко, А.С.Марфунина, В.С.Урусова, Д.Ю.Пущаровского, Л.В.Бершова, Б.С.Горобца, В.В.Коровушкина, В.М.Винокурова, И.Н.Пенькова, А.И.Бахтина, Н.М.Низамутдинова, Н.П.Юшкина, В.А.Дрица, С.Л.Вотякова, В.Н.Анфилогова, В.Г.Кривовичева, С.В.Кривовичева, С.К.Филатова, Е.Н.Котельниковой, Т.В.Малышевой, И.В.Рождественской, Л.П. Никитиной, Т.Ф.Семеновой, В.А.Франк-Каменецкого, В.И.Павлишина, О.М.Платонова, Э.В.Польшина, С.К.Кузнецова, В.П.Лютеева, Р.М.Минеевой, Л.Г.Дайняк и др.

В полной мере это относится и к ряду промышленных минералов: слюдам, асбестам, цеолитам. Важная функция в формировании кристаллической структуры этих минералов принадлежит изоморфным ионам железа, замещающим минералообразующие катионы кристаллической решетки во всех неэквивалентных позициях структуры исследуемых объектов. Особая роль при минералогических исследованиях отводится мессбауэровской спектроскопии, которая дает возможность получить информацию о кристаллохимических особенностях ионов железа в структуре минералов.

Это подтверждает необходимость широкого внедрения мессбауэровской спектроскопии в практику геолого-минералогических исследований промышленных минералов для совершенствования методов решения задач, связанных с определением окислительно-восстановительной обстановки минералообразования, исследованием технологических свойств минералов и путей направленного их изменения. Использование этих данных дает возможность включить в арсенал современных прогнозно-поисковых комплексов ряд высокоинформативных поисково-оценочных минералогических критериев для решения задач, направленных на расширение минерально-сырьевой базы нерудных полезных ископаемых России в рамках выполнения «Долгосрочной государственной программы изучения недр и воспроизводства минерально-сырьевой базы России на основе баланса потребления и воспроизводства минерального сырья (2005-2010 годы и до 2020 года)», целевой комплексной программы «Исследование минерального сырья России. Методы, техника, технология», Государственных контрактов по воспроизводству минерально-сырьевой базы нерудных полезных ис-

копаемых России.

С 1978 года автор систематически занимается изучением методом ЯГР минералов и горных пород из многих месторождений нерудных полезных ископаемых (слюды, асбесты, цеолиты, карбонаты, фосфориты и др.).

Для более эффективного использования результатов ЯГР-исследований сначала надо было решить задачу создания физико-химических основ интерпретации ЯГР-спектров этих минералов. Сложность структуры объектов требует такого подхода, когда из большой совокупности факторов, влияющих на энергетическое состояние ионов железа в кристаллической решетке, выбирают те из них, которые определяют экспериментально наблюдаемые изменения параметров ЯГР-спектров. Кроме того, использование нетрадиционных методических приемов мессбауэровской спектроскопии (варьирование «мессбауэровской толщины» образца, использование монокристаллических поглотителей, техники низких температур), а также корреляция мессбауэровских параметров с данными других методов (ЭПР, оптической спектроскопии) позволили более надежно интерпретировать те и другие спектры и получить дополнительные данные о кристаллохимических особенностях исследуемых объектов. Все вышесказанное предопределяет интерес к исследуемым минералам с методической точки зрения.

Интерес к этим объектам обусловлен еще и тем, что они широко используются в ведущих отраслях промышленности в связи с рядом их технически ценных свойств. Актуальным поэтому является использование данных о кристаллохимических особенностях их структуры для изучения механизмов преобразования минералов при воздействии на них природных факторов и целенаправленном изменении свойств сырья, улучшающем потребительские свойства конечного продукта при решении конкретных вопросов технологической минералогии. Поэтому расшифровка и извлечение информации из ЯГР-спектров этих минералов имеет и важное практическое значение.

В связи с вышеизложенным, **целью диссертационной работы** является разработка методологических основ использования мессбауэровской спектроскопии в комплексе с другими резонансными методами (радио- и оптической спектроскопией) для выявления кристаллохимических особенностей промышленных минералов и обеспечения повышения эффективности геолого-минералогических и технологических исследований.

### **Основные задачи исследований**

1. Создание научно-методической базы для расшифровки мессбауэровских спектров промышленных минералов (слюд, вермикулита, асбестов), включающей изучение влияния особенностей их химического состава, кристаллической структуры и изоморфных ионов на параметры мессбауэровских спектров ионов железа.

2. Разработка методических приемов мессбауэровской спектроскопии с использованием монокристаллических поглотителей, низкотемпературных измерений и ее комплексирования с другими резонансными методами (радио- и оптической спектроскопией) для получения новых данных по кристаллохимии

слюд, асбестов, цеолитов, доломитов и изучению их физико-химических свойств.

3. Использование кристаллохимических характеристик ионов железа в структуре флогопита, мусковита и хризотил-асбеста для выявления типоморфных признаков окислительно-восстановительной обстановки среды минералообразования и кристаллохимических критериев оценки качества промышленного сырья.

4. Использование кристаллохимических характеристик ионов железа в структуре слюд, вермикулита, глинистых минералов, хризотил-асбеста для обоснования выбора рациональных методов и режимов обогащения и модификации минерального сырья при решении конкретных вопросов технологической минералогии.

### Научная новизна

1. Разработан физико-химический подход для интерпретации ЯГР-спектров слоистых силикатов, основанный на определении механизмов зарядовой компенсации и характера анизотропии химической связи при изоморфном вхождении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в неэквивалентные позиции структуры минералов. С помощью мессбауэровской спектроскопии выявлено формирование кластеров ионов железа в октаэдрической сетке слоистых силикатов с образованием участков локальной диоктаэдричности структуры.

2. Дано теоретическое обоснование и реализованы методические приемы мессбауэровской спектроскопии, позволившие:

- однозначно идентифицировать неразрешенные линии в ЯГР-спектрах слоистых силикатов;
- доказать возможность вхождения изоморфных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в кальциевую структуру доломита, а не только в магниевую, как считалось ранее;
- установить зональность в распределении ионов железа по неэквивалентным позициям структуры природных кристаллов мусковита;
- выявить три формы локализации гидратированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в микрополостях структуры цеолита.

3. Разработана методика взаимосогласованного анализа и интерпретации данных различных спектроскопических методов, позволившая с помощью мессбауэровской спектроскопии идентифицировать ранее неизвестные центры ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в спектрах исследуемых минералов и дать их более надежную кристаллохимическую интерпретацию:

- в спектрах ЭПР хризотил-асбеста выявлены две группы линий, принадлежащие ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в двух позициях замещения - октаэдрической и тетраэдрической, а не одной октаэдрической, как предполагалось ранее;
- в оптических и ЭПР-спектрах железо-магнезиальных слюд определены спектроскопические параметры и дана кристаллохимическая интерпретация выделенных центров ионов железа.

4. Показано, что мессбауэровские параметры и характер распределения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  по неэквивалентным позициям структуры слоистых силикатов могут использоваться для выявления типоморфных признаков и выработки кристаллохимических критериев оценки качества сырья:

- для флогопита - возможность количественной оценки относительной степени «тетраферрифлогопитизации» слюды, а также локальной диоктаэдричности мотива;

- для мусковита установлены региональные отличия, обусловленные петрохимическим фоном процесса мусковитообразования. Степень окисленности железа, определяемая из данных ЯГР, может служить одним из типоморфных признаков на высококачественный мусковит;

- для хризотил-асбеста соотношение ионов железа по неэквивалентным структурным позициям может быть использовано в качестве типоморфного признака, позволяющего однозначно идентифицировать прочностную разновидность минерала.

5. По изменению мессбауэровских параметров раскрыты механизмы преобразования минералов при воздействии на них природных факторов и целенаправленном изменении технологических характеристик исходного сырья, улучшающем его потребительские свойства:

- выявлена роль изоморфных ионов железа в процессе преобразования флогопита в вермикулит, что позволило уточнить механизм многократного увеличивать объема вермикулита при его нагревании;

- дано объяснение увеличению белизны при химическом отбеливании молотого мусковита и светлой окраски керамического материала, получаемого при обжиге полиминеральных известковистых глин, приводящих к повышению потребительских свойств исходного сырья;

- показано, что увеличение времени механоактивации глинистого сырья приводит к образованию поверхностно-активных кристаллитов, активность которых в ходе технологического процесса изготовления кирпича обеспечивает большую прочность готового изделия.

### **Фактический материал и личный вклад автора**

Работа выполнена в Центральном научно-исследовательском институте геологии нерудных полезных ископаемых (ФГУП «ЦНИИГеолнеруд») Минприроды России.

В основу работы положены авторские материалы, полученные в ходе проведения многолетних исследований (начиная с 1978 г.) по тематике НИР института и договорным работам. Основным методом исследования являлась Мессбауэровская (ядерная гамма-резонансная - ЯГР) спектроскопия. Некоторые задачи решались в комплексе с рентгенографией, оптической спектроскопией (ОС), электронным парамагнитным резонансом (ЭПР) и др., а также с использованием данных химического анализа. Непосредственно автором изучались кристаллохимические особенности флогопита, вермикулита, мусковита, хризотил-асбеста, глинистых минералов, карбонатов (доломит и магнезит), цеолитов, пиритов, минералов из апатитовых и фосфоритовых руд, барита и др., а также проведены систематизация и обобщение полученных результатов.

Каменный материал для исследования взят из коллекций Гузиева И.С., Лузина В.П. (флогопит, вермикулит); Щербакова Н.А. (мусковит); Бурда Г.И., Полянина В.А., Маслова С.С. (хризотил-асбест); Бурова А.И., Аблямитова П.О. (цеолиты); Тимескова В.А., Шевелева А.И., Урасиной Л.П., Шишкина А.В.,

Тохтасьева В.С. (карбонаты); Валитова Н.Б., Карповой М.И., Халабуды Ю.Э. (пирит); Файзуллина Р.М., Михайлова А.С., Карповой М.И., Блисковского В.З. (фосфорит); Ахманова Г.Г. (барит). Всем им автор выражает свою признательность.

Основной объем экспериментальных исследований выполнен в ЦНИИГеолнеруд самим автором на специально собранном им для этих целей ЯГР-спектрометре и с его участием (ЭПР, ОС, рентгенография) в процессе выполнения тематических работ по заказам Мингео СССР, Роскомнедра РФ и МПР РФ. Химические анализы были выполнены в лаборатории химического анализа ЦНИИГеолнеруд. Некоторые эксперименты по ЯГР (низкотемпературные измерения) выполнены в лаборатории физики металлов КФТИ РАН им. Е.К.Завойского (Манапов Р.А.). Эксперименты с использованием оптической спектроскопии и их интерпретация были проведены на кафедре минералогии КФУ Бахтиным А.И. При геологической интерпретации многих экспериментальных результатов большую помощь оказали кандидаты геол.-мин. наук Гузиев И.С., Щербаков Н.А., Аблямитов П.О., Урасина Л.П. (ЦНИИГеолнеруд).

### **Основные защищаемые положения.**

1. Научно-методическая база для использования мессбауэровской спектроскопии в практике геолого-минералогических и технологических исследований промышленных минералов (слюд, вермикулита, асбестов), обеспечивающая выявление их кристаллохимических особенностей путем определения механизмов зарядовой компенсации и характера анизотропии химической связи при изоморфном вхождении ионов железа в неэквивалентные позиции структуры исследуемых объектов.

2. Разработанные методические приемы мессбауэровской спектроскопии с использованием монокристаллических поглотителей, низкотемпературных измерений, комплексирования резонансных методов (мессбауэровской, радио- и оптической спектроскопии), позволяющие установить картину зональности в распределении ионов железа в природных кристаллах мусковита различного размера, уточнить механизм ионообменной способности цеолитов, идентифицировать ранее неизвестные центры ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в спектрах слюд и асбестов.

3. Совокупность кристаллохимических характеристик ионов железа для использования в качестве дополнительных типоморфных признаков на высококачественный мусковит, на флогопитовые слюды – заменители мусковита, для выработки кристаллохимических критериев, позволяющих однозначно идентифицировать хризотил-асбесты апокарбонатного и гипербазитового типа и их прочностные разновидности при ведении поисковых и оценочных работ на данные виды сырья.

4. Совокупность кристаллохимических характеристик ионов железа для обоснования выбора рациональных методов и режимов обогащения и модификации минерального сырья, уточнения механизмов вермикулитизации флогопита и вспучивания вермикулитового сырья, объяснения увеличения белизны молотого мусковита при его химическом отбеливании, интерпретации природы

окраски керамического материала при обжиге известковистых глин, обоснования повышения прочности готовых изделий при механической активации глинистого сырья, оценки качества хризотилового сырья, идущего на изготовление кондиционного фильтрационного картона.

**Достоверность результатов и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается:**

- использованием при исследованиях каменного материала с геологической привязкой  
более 250 проб флогопитов и вермикулитов;  
более 200 проб мусковитов;  
около 150 проб хризотил-асбестов;  
около 150 проб цеолитов;  
около 60 проб глинистых минералов;  
около 60 проб доломитов и магнезитов.
- использованием современных статистических методов при корреляционном анализе данных мессбауэровской спектроскопии и химического анализа и современных программ математической обработки ЯГР-спектров;
- применением современных метрологически оцененных методик, межметодного контроля и использованием стандартных образцов фазового состава при изучении вещественного состава исследуемых объектов;
- теоретическим обоснованием моделей интерпретации полученных данных с точки зрения физики минералов, кристаллохимии и наук о Земле;
- апробацией прогнозируемых параметров технологических проб при лабораторных испытаниях.

#### **Практическое значение работы и реализация результатов исследований**

По результатам исследований автором выполнено восемь методических разработок (методических рекомендаций, стандартных образцов фазового состава), апробированных и утвержденных в качестве отраслевых нормативных документов Научным Советом по методам минералогических исследований (НСОММИ), Научным Советом по аналитическим методам (НСАМ) и Научным Советом по методам технологических исследований (НСОМТИ) при ФГУП ВИМС Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации.

Получено два акта на внедрение.

Разработанная автором методика расшифровки сложных мессбауэровских спектров слоистых силикатов и извлечения из них информации о формах вхождения изоморфных ионов железа в структуру этих минералов может быть использована при исследовании методом ЯГР других железосодержащих многокомпонентных кристаллов.

Предложенный в работе метод варьирования «мессбауэровской толщины» поглотителя при расшифровке ЯГР-спектров слоистых силикатов может быть применен при расшифровке других слабозапрещенных спектров.

Предложенные модели локализации гидратированных ионов железа в микрополостях структуры цеолита расширяют представления о механизме абсорбции, отвечающем за ионообменные свойства минерала, и применимы к



другим обменным катионам в его структуре (Na, K, Ca, Mg). Кроме того, эти результаты были использованы при разработке основ нормативной базы для ведения геологоразведочных работ на цеолитовые руды и для оценки их качества в рамках «Методических рекомендаций по оценке качества цеолитсодержащих пород при геологоразведочных работах», утвержденных секцией неметаллических полезных ископаемых НТС МинГео СССР.

На основе корреляционных связей кристаллохимических параметров и размера промышленного мусковита создана методика оценки качества и группового состава при керновом опробовании. Производственная апробация кристаллохимических критериев оценки размера кристаллов мусковита проводилась в Мамско-Чуйском районе на согласованном с МЧ ГРЭ объектах и в Чупино-Лоухском районе на согласованном с Северной ГРЭ объекте.

Применение методических рекомендаций, полученных в рамках «Методики минералого-технологической оценки слюд и вермикулита методом ЯГР-спектроскопии» на практике повысило эффективность геологоразведочных работ за счет выявления находящегося в благоприятных экономических регионах (Южный Урал, Оренбургская область) месторождения природнодиспергированных, легкообогатимых, высокого качества мелкозернистых слюд (мусковита).

Выделенные в работе в качестве типоморфных признаков кристаллохимические критерии прочностных разновидностей хризотил-асбеста были использованы при разработке единой методики оценки качества асбестового волокна при разведке и эксплуатации с решением широкого круга задач по геологии и технологии асбестовых руд.

Раскрыты механизмы преобразования минералов при воздействии на них природных факторов и целенаправленном изменении свойств исходного сырья (вермикулитизация флогопита, химическое отбеливание молотого мусковита, природа окраски керамического материала при обжиге известковистых глин, механическая активация глинистого сырья), обеспечивающие научно-методическое обоснование при разработке оптимальных методов обогащения сырья, улучшающих потребительские свойства конечного продукта. Результаты работ внедрены на предприятиях ООО «Керамика» и ОАО «АСПК».

Разработаны кристаллохимические критерии оценки качества хризотилового сырья, идущего на изготовление кондиционного фильтрационного картона, производственная апробация которых проведена в ОАО «Марийский ЦБК».

Разработанная методика фазового минералогического анализа железосодержащих минералов в фосфатных рудах легла в основу методических рекомендаций, прошедших апробацию и утвержденных НСОММИ в качестве отраслевого нормативного документа.

#### **Апробация и публикации**

Исследования, результаты которых стали основой для диссертационной работы, выполнены в соответствии с отраслевыми научно-техническими программами Мингед СССР, Роскомнедра, МПР России. Результаты исследований изложены в 26 научных отчетах. По теме диссертации опубликовано 68 печатных работ, включающих статьи в журналах «Доклады АН СССР», «Известия

ВУЗов», «Геохимия», «Разведка и охрана недр», «Георесурсы», «Минералогический журнал», «Прикладная геохимия», «Applied Magnetic Resonance», статьи в сборниках, материалы и тезисы Всесоюзных, Всероссийских и Международных научных конференций, совещаний и симпозиумов.

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на Всесоюзном совещании «Проблемы поисков и оценки минерально-сырьевых ресурсов» (Москва, 1980); V Всесоюзном симпозиуме по проблеме изоморфизма (Черноголовка, 1981); Всесоюзном совещании «Коры выветривания и бокситы» (Кустанай 1981); IX Всесоюзном совещании по рентгенографии минерального сырья (Казань, 1983); Международной конференции по применению эффекта Мессбауэра (Алма-Ата, 1983); Всесоюзной конференции по магнитному резонансу в конденсированных средах (Казань, 1984); I Всесоюзном совещании по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий (Москва, 1985); Международной конференции по применению эффекта Мессбауэра (Левен, 1985); Всесоюзном совещании «Проблемы прогноза, поиска и разведки месторождений неметаллических полезных ископаемых» (Казань, 1986); II Всесоюзном совещании по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий (Грозный, 1987); Всесоюзном семинаре-школе «Использование минералогических методов исследования при прогнозе, поисках и оценке месторождений полезных ископаемых» (Алма-Ата, 1987); Всесоюзной конференции «Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве» (Казань, 1988); Всесоюзном совещании по прикладной мессбауэровской спектроскопии (Москва, 1988); VI Всесоюзном симпозиуме по изоморфизму (Звенигород, 1988); Уральской конференции «Применение мессбауэровской спектроскопии в материаловедении» (Ижевск, 1989); VIII Международная конференция по сверхтонким взаимодействиям (Прага, 1989); Международной конференции по применению эффекта Мессбауэра (Будапешт, 1989); Всесоюзной конференции "Прикладная Мёссбауэровская спектроскопия" (Казань, 1990); IV Всесоюзном совещании по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий (Москва, 1991); Международной конференции по применению эффекта Мессбауэра (Нанкин, 1991); Международной конференции по применению эффекта Мессбауэра (Йоханнесбург, 1996); Всероссийском совещании "Методы аналитических и технологических исследований неметаллических полезных ископаемых" (Казань, 1999); Международной конференции «Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика» (Казань, 2000); Международной конференции по применению эффекта Мессбауэра (Оксфорд, 2001); VIII Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Санкт-Петербург, 2002); IX Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Екатеринбург, 2004); Международной конференции «Современное развитие магнитного резонанса» (Казань, 2004); X Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Ижевск, 2006).

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, раскрывающих защищаемые положения, заключения и 6 приложений. Материал изложен на 245 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков и 31 таблицу.

Список литературы состоит из 225 наименований.

В процессе выполнения работы большую помощь оказали сотрудники АТСИЦ ЦНИИГеолнеруд - кандидаты геол.-мин. наук Власов В.В., Харитонов Р.Ш., кандидат физ.-мат. наук Хасанов Р.А., кандидаты хим. наук Эйриш М.В., Гузиева Г.И. и др. Особенно благодарен автор своему коллеге, доктору геол.-мин. наук Крутикову В.Ф. за совместные эксперименты с использованием ЭПР-спектроскопии и кандидату физ.-мат. наук Ивойловой Э.Х. за помощь в проведении расчетов и обсуждение результатов. Постоянную поддержку в работе автору оказывала администрация ЦНИИГеолнеруд - директор института доктор геол.-мин. наук Аксенов Е.М., доктор геол.-мин. наук, профессор Ведерников Н.Н. Всем автор выражает искреннюю признательность.

Неоценимую помощь в работе оказали старший научный сотрудник КФТИ РАН, кандидат физ.-мат. наук Манапов Р.А. - при создании мессбауэровской установки и проведении низкотемпературных измерений и доктор геол.-мин. наук, профессор Бахтин А.И. - при проведении и интерпретации экспериментов с использованием оптической спектроскопии и обсуждении результатов.

Автор выражает также благодарность за полезные советы при обсуждении проблем, касающиеся техники эксперимента и интерпретации спектров ЯГР, сотрудникам кафедры физики твердого тела КГУ доктору физ.-мат. наук, профессору Башкирову Ш.Ш., кандидатам физ.-мат. наук Ивойлову Н.Г., Либерману А.Б., Синявскому В.И.

### Содержание работы

**Во введении** обосновывается тема диссертации, обсуждаются ее актуальность и цель, показана научная новизна и сформулированы основные защищаемые положения, а также отмечен личный вклад автора работы.

**В первой главе** описывается кристаллическая структура и характерные особенности исследуемых минералов, приводится описание собранного автором ЯГР-спектрометра, используемого в работе. Здесь же представлена методика приготовления образцов и съемки спектров, описываются применяемые методы математической обработки мессбауэровских спектров. Приведен анализ мессбауэровских исследований слоистых силикатов.

Слоистые силикаты представляют собой класс минералов, основным структурным мотивом которых являются пакеты слоев. Структура слоистых силикатов состоит из плотно упакованных крупных кислород- и гидроксил-анионов и катионов малых размеров в тетраэдрических или октаэдрических координациях, образующих, соответственно, тетраэдрические (Т) и октаэдрические (О) сетки. Причем Т-сетки и О-сетки связываются вместе, образуя ТО-слои или ТОТ-слои, что также выражается как слой типа 1:1 или слой типа 1:2. В октаэдрических сетках могут быть заселены или все октаэдры двухвалентными катионами (триоктаэдрический мотив), либо 2/3 октаэдров - трехвалентными катионами (диооктаэдрический мотив). В последнем случае каждые два заселенных октаэдра упорядоченно чередуются с пустым октаэдром.

**Флогопит** - слоистый силикат с кристаллохимической формулой  $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  относится к группе слюд. Структура флогопита состоит из трехэтажных силикатных слоев, образованных бесконечными двумерными сетками: двумя наружными тетраэдрическими кремнекислородными сетками с

псевдогексагональной симметрией и, связанной с ними через общие атомы кислорода, внутренней октаэдрической магнезиальной сеткой (рис. 1). В октаэдрической сетке, заполненной, в основном, магнием и двухвалентным железом, характерными изоморфными примесями являются  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ . Причем, флогопит относится к минералам с триоктаэдрической структурой, в которых все октаэдрические пустоты заполнены двухвалентными катионами.

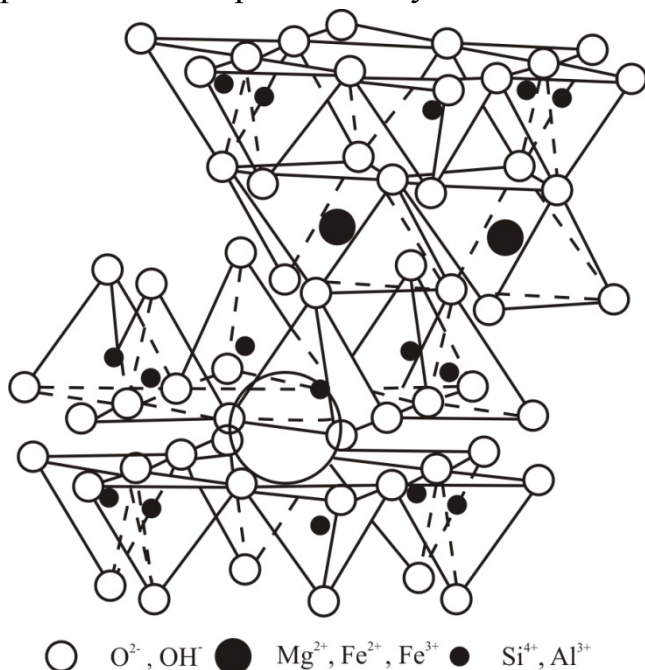


Рис.1. Идеальная структура железо-магнезиальных слюд.

В тетраэдрической сетке 1/4 часть  $\text{Si}^{4+}$  изоморфно замещается  $\text{Al}^{3+}$ . С позиции формальной модели точечных зарядов это приводит к увеличению отрицательного заряда слоя в элементарной ячейке на единицу, что нейтрализуется межслоевыми ионами  $\text{K}^{+}$ . Алюминий четвертной координации способен замещаться трехвалентным железом. При высокой степени замещения алюминия трехвалентным железом, минерал получает название «тетраферрифлогопит».

Структура вермикулита образована слоями триоктаэдрической слюды, разделенными слоями из молекул воды. Последние занимают определенное пространство, которое по своей толщине ( $4,98 \text{ \AA}$ ), примерно, соответствует двум слоям этих молекул. Таким образом, в своем естественном состоянии вермикулит характеризуется чередованием слюдоподобных и двойных водных слоев. Отрицательный заряд, возникающий вследствие частичного замещения  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  в тетраэдрической сетке, нейтрализуется катионами, располагающимися между слюдоподобными слоями и являющимися, в отличие от флогопита, в значительной мере обменными. В природном вермикулите уравнивающим катионом является  $\text{Mg}^{2+}$ , иногда в значительном количестве присутствует  $\text{Ca}^{2+}$ .

Структура мусковита –  $\text{KA}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  – схожа со структурой флогопита. В отличие от последнего мусковит является диоктаэдрическим минералом, в структуре которого лишь 2/3 октаэдров (цис-позиции) заняты ионами Al, транс-октаэдры, как правило, свободны. Все сказанное в отношении изоморфизма и вариаций анионного состава в структуре флогопита относится и к структуре мусковита.

Основной структурный мотив монтмориллонита, как и в слюдах, - трехслойные пакеты, построенные из тетраэдрических и октаэдрических слоев. В отличие от слюд, в структуре монтмориллонита пакеты друг от друга отделены слоями воды, которые содержат обменные катионы. Упрощенная структурная формула без учета изоморфных замещений и адсорбированных катионов имеет вид  $\text{Al}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В структуре монтмориллонита все тетраэдрические пустоты в слое заняты  $\text{Si}^{4+}$  и 2/3 октаэдрических пустот –  $\text{Al}^{3+}$ . Химический со-

став его более сложен – Si в тетраэдрах частично (до 15%) может быть замещен Al, а октаэдрический Al – Mg, Fe, Zn, Ni и др. Как результат гетеровалентных замещений может появиться отрицательный заряд пакета, что обеспечивает возможность проникновения в межпакетное пространство обменных катионов и, в зависимости от влажности воздуха, - различных количеств  $H_2O$ .

Хризотил-асбест представляет собой волокнистую разновидность хризотила - серпентинового минерала  $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ . Он состоит из пакетов, образованных тетраэдрической кремне-кислородной сеткой с гексагональной симметрией и связанной с ней через общие атомы кислорода триоктаэдрической магниальной сеткой, обладающей тригональной симметрией. Заселение всех октаэдров слоя 1:1 крупными двухвалентными катионами магния приводит к значительной несоразмерности октаэдрической и тетраэдрической сеток. Возможны различные механизмы устранения размерных несоответствий и связывания таких плоских сеток. Один из них заключается в изгибе 1:1 слоев с образованием цилиндрической кристаллической решетки, в другом – снижение несоразмерности сеток возможно и за счет изоморфных трехвалентных ионов металлов, меньших по ионному радиусу двухвалентных октаэдрических катионов и больших - четырехвалентного кремния. В серпентинах допускаются изоморфные замещения как в октаэдрах ( $Me^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$ ,  $Me^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ ), так и в тетраэдрах ( $Me^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ ).

Природные цеолиты относятся к водным каркасным алюмосиликатам щелочных и щелочноземельных металлов, имеющим обобщенную формулу:  $M_n[(Al_2O_3)_x \cdot (SiO_2)_y] \cdot zH_2O$ , где M – катион (катионы) с валентностью n, z – число молекул воды; отношение  $y:x$  обычно находится в пределах от 1 до 5.

Структура цеолитов представлена 4-, 5-, 6-, 8-, 10-членными кольцами алюмосиликатных тетраэдров, образующих трехмерный каркас (остов) минерала. Для исследуемого в данной работе клиноптилолита общим структурным элементом в каркасах служит особая конфигурация из тетраэдров, когда каждый из них входит в один из таких элементов, состоящих из 4- и 5-членных колец (рис. 2а). Элементы соединяются в слои (рис. 2б), определяющие совершенную спайность цеолитов этой группы. Идеализированный состав элементарной ячейки клиноптилолита  $Na_6[(Al_2O_3)_6 \cdot (SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$ , присутствуют также ионы K, Ca, Mg, Fe. Характерной осо-

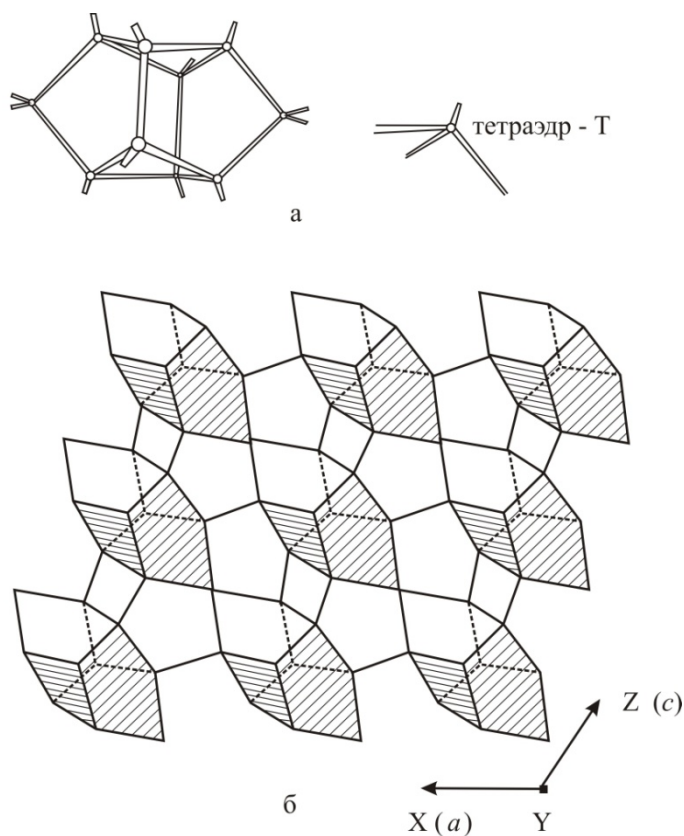


Рис. 2. Кристаллическая структура клиноптилолита: а - расположение тетраэдров в единице  $T_{10}O_{20}$ , входящей в каркас цеолитов группы 7; б - соединение единиц  $T_{10}O_{20}$  в слои.

бенностью цеолитов является наличие во внутрикристаллическом пространстве основного каркаса минерала системы соединенных между собой и окружающей средой микрополостей ("цеолитных каналов") в которых располагаются обменные катионы кальция и натрия, реже калия, железа, магния, иногда бария, стронция, лития и молекулы воды.

В кристаллической структуре карбонатов группы кальцита анион  $[\text{CO}_3]^{2-}$  способен давать более или менее устойчивые соединения с катионами двухвалентных металлов, обладающих средними и большими ионными радиусами. Основные из них: Mg, Fe, Zn, Mn, Ca и др., причем все катионы находятся в шестерной координации из ионов кислорода. Если в структуру входит один катион, то образуются простые карбонаты (например,  $\text{CaCO}_3$  – кальцит,  $\text{MgCO}_3$  – магнезит), в случае вхождения в структуру двух катионов образуются сложные (двойные) карбонаты (например,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  – доломит).

В главе 1 диссертации приводится описание и отмечаются достоинства мессбауэровского спектрометра, собранного автором. Описывается алгоритм используемых программ математической обработки мессбауэровских спектров.

Анализируя предшествующие мессбауэровские работы, надо отметить следующие общие моменты: 1) отсутствует четкая кристаллохимическая интерпретация преимущественного вхождения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в различные позиции структуры исследуемых минералов; 2) слабо представлены работы прикладного характера – использование кристаллохимических особенностей ионов железа для решения вопросов типоморфизма, оценки качества сырья и обоснования выбора рациональных схем его обогащения.

Во второй главе дается обоснование первого защищаемого положения и представлена концепция использования мессбауэровской спектроскопии в практике геолого-минералогических и технологических исследований промышленных минералов, основанная на определении механизмов зарядовой компенсации и характера анизотропии химической связи при изоморфном вхождении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическую и тетраэдрическую сетки исследуемых объектов.

Предлагаемая методика основана на предположении, что гетеровалентные замещения при изоморфизме связаны с компенсацией заряда в ближайших к изоморфному иону сферах. Вследствие этого были найдены такие основные конфигурации распределения зарядов, которые приводят к существенно различным квадрупольным расщеплениям  $\Delta$  иона  $\text{Fe}^{3+}$ , фиксируемым экспериментально. Остальные возможные конфигурации дают дополнительный вклад, проявляющийся в уширении линий основных квадрупольных дублетов. Для оценки правомерности такого подхода проведен анализ большой серии образцов флогопита, мусковита, хризотил-асбеста из месторождений различного генезиса.

Флогопит. Химические составы изученных образцов показывают, что все они в какой-то степени отклоняются от идеальной композиции  $\text{K}_2\text{Mg}_6(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ .

Типичными отклонениями являются: а) дефицит заряда в тетраэдрической сетке из-за избытка в ней ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (тетраферрифлогопит) по сравнению с идеальным соотношением, определяемым как  $\text{Al}/\text{Si} = 1:3$ ; б) присутствие в октаэдрической сетке изоморфных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и



$\text{Ti}^{4+}$ , замещающих ионы  $\text{Mg}^{2+}$ , что увеличивает заряд октаэдра и, как следствие, приводит к появлению вакантных катионных позиций; в) замещение части ОН-групп ионами  $\text{F}^-$  и вакансии  $\text{H}^+$ . Эти отклонения от идеального состава непосредственно связаны с дефектами структуры, отражающимися на ЯГР-спектрах ионов железа.

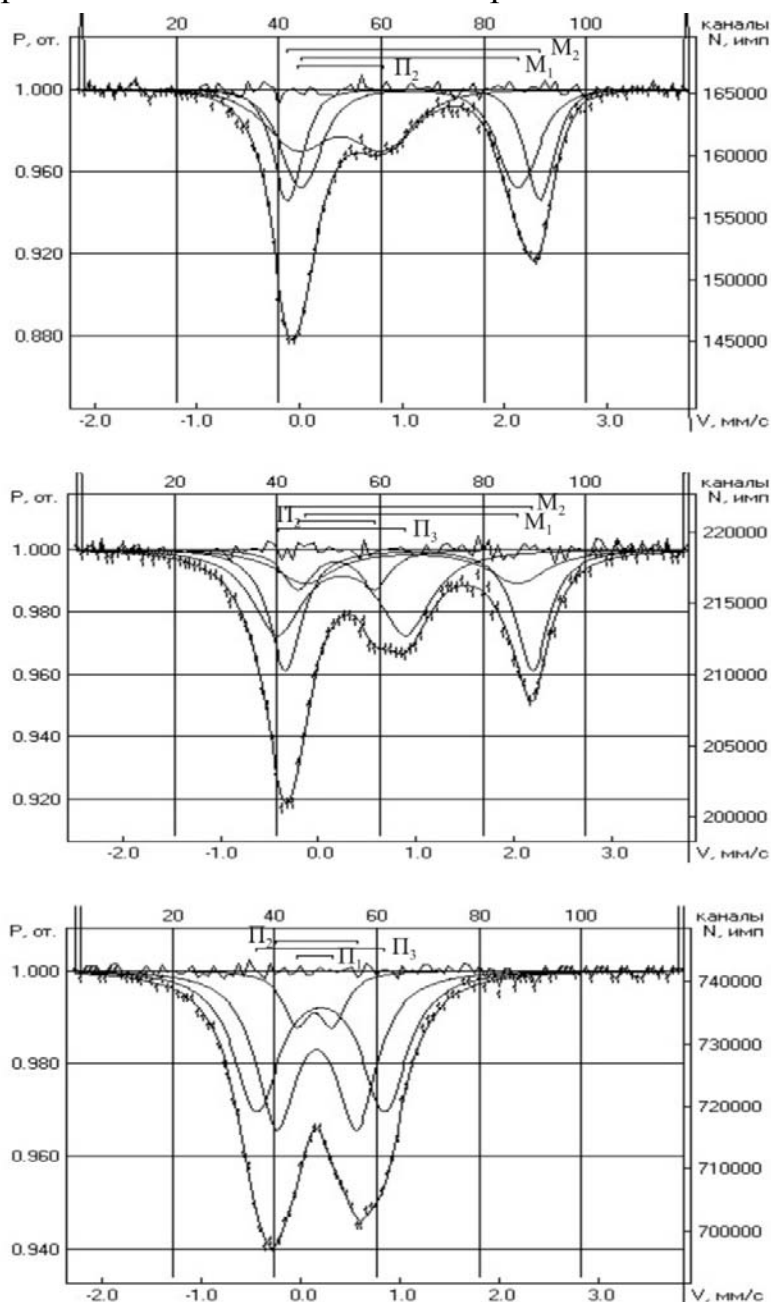


Рис.3. Типичные спектры ЯГР флогопита (а,б) и вермикулита (в).

эдрических координациях структуры.

Из рис. 4 видно, что по мере увеличения абсолютного количества ионов  $\text{Me}^{3+}$  в октаэдрах растут и значения  $\Delta_2$  и  $\Delta_3$ , причем положение  $\text{P}_3$  появляется лишь в образцах с большой концентрацией  $\text{Me}^{3+}$ . Последнее характерно для флогопитов, в октаэдрической сетке которых, кроме ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , присутствуют и ионы  $\text{Al}^{3+}$ . Увеличение содержания ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической координации относительно его содержания в октаэдрической (тетраферрифлогопитизация) приводит к уменьшению величин  $\Delta_2$

Мёссбауэровский спектр флогопита (рис. 3 а,б) представляет собой наложение нескольких квадрупольных дублетов. Два дублета, связанных с ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , принято относить к ионам в цис-( $\text{M}_2$ ) и транс-( $\text{M}_1$ ) октаэдрах минерала, различающихся относительным расположением ОН-групп. В октаэдрической координации наблюдаются также два дублета иона  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{P}_2$  и  $\text{P}_3$ ) ( $\Delta_2 = 0,9$  мм/с,  $\Delta_3 = 1,4$  мм/с,  $\delta_{2,3} = 0,40$  мм/с). В некоторых образцах выделяются ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической координации ( $\Delta = 0,45$  мм/с,  $\delta = 0,18$  мм/с).

На рис. 4-6 представлены зависимости усредненных по каждому месторождению величин квадрупольных расщеплений  $\Delta_2$  и  $\Delta_3$  для двух неэквивалентных позиций ионов  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$  от содержания изоморфных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрических и тетра-

для  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$  (рис. 5). Увеличение содержания ионов  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$  по отношению ко всему железу в структуре всегда приводит к увеличению значений  $\Delta_2$  и  $\Delta_3$ , причем положение  $\Pi_3$  начинает уверенно фиксироваться при относительном содержании  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}/\text{Fe}$  порядка 0,4 и выше, независимо от абсолютного содержания железа (рис. 6).

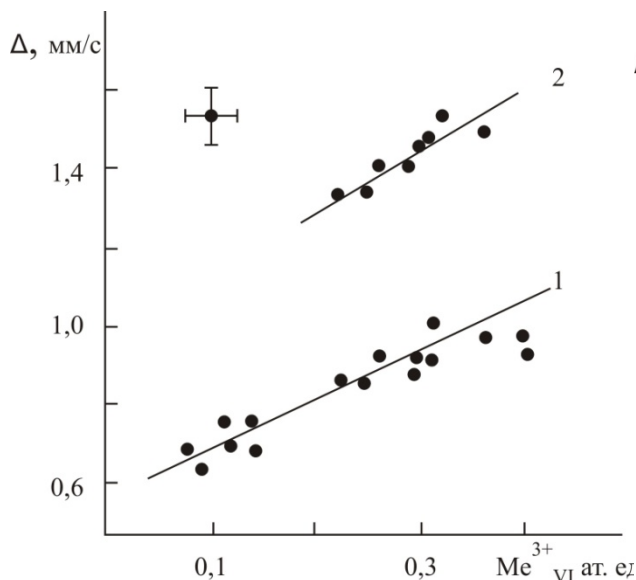


Рис. 4. Зависимость величин квадрупольного расщепления  $\Delta_2$  (1) и  $\Delta_3$  (2) иона  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических позициях  $\Pi_2$  и  $\Pi_3$  от суммарного содержания ионов  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрической координации (коэффициент линейной корреляции  $r=0,91$ ).

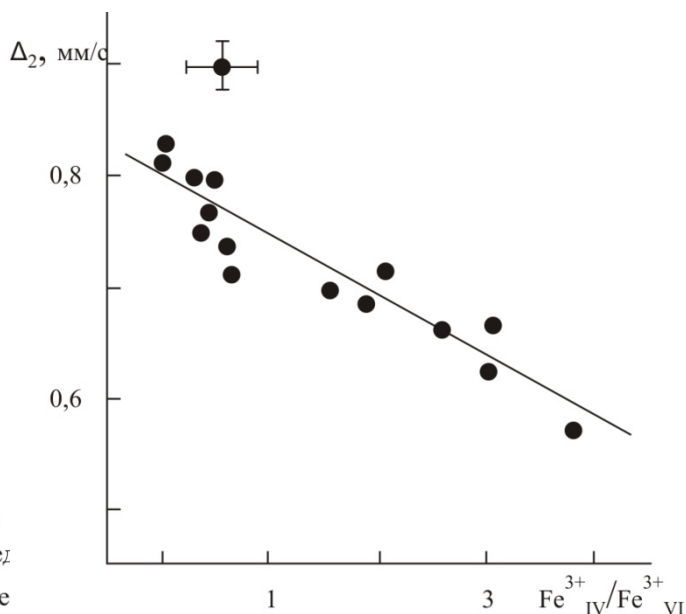


Рис. 5. Зависимость величины квадрупольного расщепления  $\Delta_2$  иона  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической позиции  $\Pi_2$  от соотношения  $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}/\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$  ( $r=-0,94$ ).

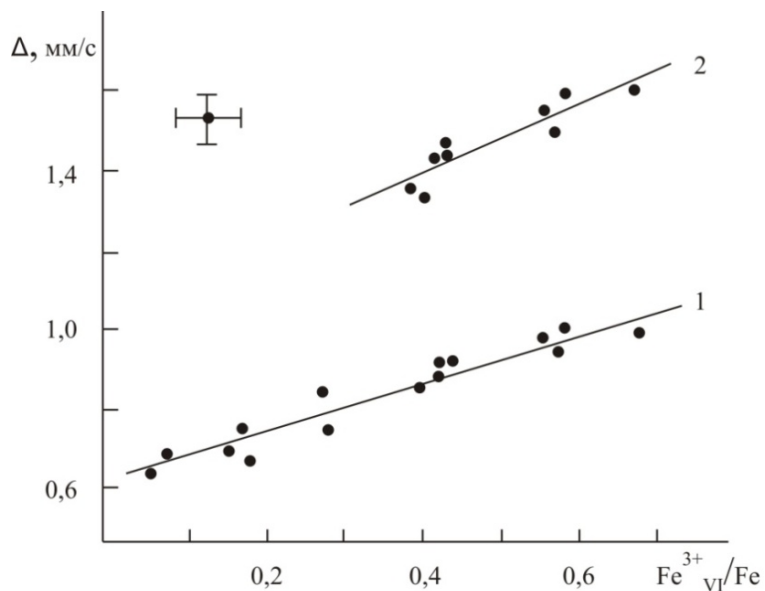


Рис. 6. Зависимость величин квадрупольного расщепления  $\Delta_2$  (1) и  $\Delta_3$  (2) иона  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических позициях  $\Pi_2$  и  $\Pi_3$  от относительного количества  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}/\text{Fe}$  ( $r=0,94$ ).

Для уточнения механизмов зарядовой компенсации при изоморфном вхождении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическую сетку флогопита проведено сравнение экспериментально установленных зависимостей величины  $\Delta$  с теоретически рассчитанными квадрупольными расщеплениями ионов  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$ . ГЭП и соответствующие им квадрупольные расщепления иона  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических позициях  $M_1$  и  $M_2$  были рассчитаны нами в модели точечных зарядов для регулярной структуры и структуры, содержащей де-

фекты различного характера в ближайшем окружении атома железа (табл. 1).

Из сопоставления экспериментальных данных с расчетными величинами квадрупольных расщеплений (табл. 1) следует, что дублет  $\Pi_3$  ( $\Delta_3=1,4$  мм/с) с высокой степенью отличия координационного положения иона  $\text{Fe}^{3+}$  от идеаль-



ного октаэдрического связан с наличием вакансий в смежной октаэдрической позиции, то есть с наличием определенной степени локальной диоктаэдричности флогопита. Поскольку появление диоктаэдричности структуры не зависит от абсолютного содержания железа, а определяется отношением  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}/\text{Fe}$ , то можно полагать, что ионы железа в структуре флогопита имеют тенденцию группироваться в виде кластеров. Причем, общая железистость образца определяет концентрацию самих кластеров, а отношение  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}/\text{Fe}$  для всего минерала является усредненной по кластерам величиной. То есть кластеры оказываются потенциальными центрами локальной диоктаэдричности, и в тех из них, где величина отношения  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}/\text{Fe} > 0,3$  появляются вакансии, нейтрализующие локальный избыточный положительный заряд, а в ЯГР-спектрах фиксируется положение  $\text{P}_3$  (рис. 3). Корреляции возникновения дублета  $\text{P}_3$  со степенью депротонизации ОН-групп не обнаружено.

Таблица 1

**Рассчитанные значения квадрупольных расщеплений  
 $\Delta$  (мм/с) иона  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$  в октаэдрических позициях структуры флогопита**

Модель	Квадрупольное расщепление $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$ в позициях, мм/с.	
	$\text{M}_1$	$\text{M}_2$
Регулярная структура ОН-флогопита	0,92	0,88
Вакансия $\text{H}^+$ в ближайшем окружении	0,94	0,86
Дефекты в ближайшем катионном окружении:		
$\text{Me}^{3+} \rightarrow (\text{Si}, \text{Al})_{\text{IV}}$ , (пара $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} - \text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$ )	0,83	0,80
$\text{Me}^{3+} \rightarrow (\text{Si}, \text{Al})_{\text{IV}}$ , (тройка $\text{Me}^{3+}_{\text{IV}} - \text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} - \text{Me}^{3+}_{\text{IV}}$ )	0,75	0,74
Вакансия $\text{Mg}^{2+}$ ( $\text{M}_2$ а)	1,13	1,19
Вакансия $\text{Mg}^{2+}$ ( $\text{M}_1$ а)		1,15
Вакансия $\text{Mg}^{2+}$ ( $\text{M}_2$ б)	1,22	1,18
Вакансия $\text{Mg}^{2+}$ ( $\text{M}_1$ б)		1,16

Примечание: а - позиция, смещенная по оси у от положения  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$ ; б - позиция, смещенная не вдоль оси у.

Дублет  $\text{P}_2$  ( $\Delta_2 = 0,9$  мм/с) характеризует ион  $\text{Fe}^{3+}$  в окружении, наиболее близком к идеальному (шестью ионами  $\text{Me}^{2+}$ ). Причем в образцах, где ионы  $\text{Fe}^{3+}$  присутствуют и в тетраэдрической координации (тетраферрифлогопиты), наблюдаемая величина квадрупольного расщепления  $\Delta_2$  занижена (до 0,6 мм/с), что связано с образованием комплексов ионов железа вида  $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$  в смежных тетра- и октапозициях, нейтрализующих зарядовые несоответствия слоев. Другие комбинации ближайшего окружения иона  $\text{Fe}^{3+}$  дают вклад в виде уширения линий основных дублетов.

Гетеровалентные замещения в октаэдрической сетке при значениях  $\text{Me}^{3+} \sim 0,2-0,3$  ат. ед. (обычные флогопиты) уменьшают величину квадрупольного расщепления ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , а при значениях  $\text{Me}^{3+} \sim 0,1$  ат. ед. (тетраферрифлого-

питы) – увеличивают величину квадрупольного расщепления ионов  $\text{Fe}^{2+}$ .

Важную информацию о симметрии электрического поля на ионах железа дает определение знака ГЭП и направления Z-компоненты его тензора. Для определения этих параметров во флогопите нами проведено исследование угловой зависимости относительных интенсивностей линий в дублетах  $K=K(\theta)$  ( $\theta$  – угол между направлением  $\gamma$ -луча и нормалью к плоскости кристалла) для монокристаллических поглотителей. Полученные экспериментальные зависимости  $K(\theta)$  сопоставлялись с рассчитанными (рис. 7). В случае флогопита выражение для  $K(\theta)$  с учетом особенностей симметрии кристалла описывается выражением:

$$K(\theta) = I_{3/2}(\delta)/I_{1/2}(\delta) = (M+N)/(5/3 N - M), \text{ причем}$$

$$M_1 = 1/8 \sin^2 \alpha (2/3 - \cos \beta_{\max} + \cos^3 \beta_{\max} / 3),$$

$$M_2 = 1/8 \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \theta (2/3 - \cos \beta_{\max} + \cos^3 \beta_{\max} / 3),$$

$$M_3 = (1/2 \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \theta + \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \theta)(1 - \cos^3 \beta_{\max})/6,$$

$$M_4 = \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \theta (2/3 - \cos \beta_{\max} + \cos^3 \beta_{\max} / 3)/4,$$

$$N = 1/2 (1 - \cos \beta_{\max}), \text{ где } \theta - \text{ угол между направлением } \gamma - \text{ луча и осью}$$

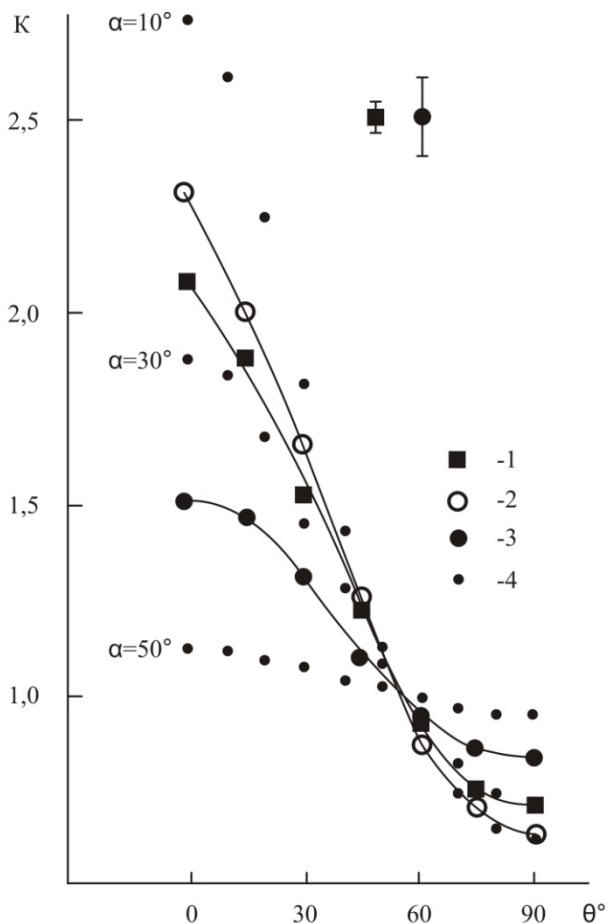


Рис. 7. Зависимость отношения интенсивностей линий в дублете от угла  $\theta$  для флогопита: 1 – ион  $\text{Fe}^{2+}$ ; 2 – ион  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{P}_2$ ); 3 – ион  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{P}_3$ ); 4 – рассчитанные значения;  $\alpha$  – угол между направлением Z-компоненты тензора ГЭП и нормалью к плоскости пластины.

волокон;  $\alpha$  – угол между Z-компонентой тензора ГЭП ( $V_{ZZ}$ ) и нормалью к плоскости кристалла;  $\beta_{\max} = 9^\circ$  – максимальный угол вылета у  $\gamma$ -квантов, дошедших от источника до поглотителя.

Анализ полученных данных показывает, что константа квадрупольного взаимодействия для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в обеих позициях замещения отрицательная, а угол  $\alpha = 25^\circ$ .

Однако, более информативными оказались параметры ГЭП для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в положениях  $\text{P}_2$  и  $\text{P}_3$ . При положительном знаке ГЭП для обоих положений (расчеты также дают положительный знак), угол  $\alpha$  для них оказался различным (рис. 7). В положении  $\text{P}_3$  ось  $V_{ZZ}$  сильнее наклонена к плоскости слоя ( $\alpha \approx 40^\circ$ ), чем в положении  $\text{P}_2$  ( $\alpha \approx 20^\circ$ ). В то же время, выше было показано, что в положении  $\text{P}_3$  компенсация избыточного положительного заряда осуществляется вакансиями, расположенными в плоскости октаэдрического слоя, а в  $\text{P}_2$  – посредством образования комплексов  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} - \text{O}^2 - \text{Me}^{3+}_{\text{IV}}$  в смежных окта- и

тетрапозициях с направлением связи по нормали к плоскости слоя. То есть различный характер анизотропии химической связи при компенсации избыточного положительного заряда в двух положениях иона  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к наблюдаемому

различию в направлении Z-компонент тензора ГЭП в этих положениях.

Таким образом, наблюдаемые особенности ЯГР-спектров флогопитов в значительной степени определяются деталями кристаллохимии конкретных образцов и обусловлены различными механизмами зарядовой компенсации, возникающими при гетеровалентных замещениях.

**Мусковит.** Мессбауэровский спектр мусковита (рис. 8) представляет собой наложение нескольких квадрупольных дублетов. Два дублета, связанные с ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , можно отнести к ионам в цис - ( $M_2$ ) и транс - ( $M_1$ ) октаэдрах минерала, различающихся относительным расположением OH – групп ( $\Delta_5 = 3,02$  мм/с,  $\delta_5 = 1,14$  мм/с,  $\Delta_4 = 2,10$  мм/с,  $\delta_4 = 1,13$  мм/с ). В

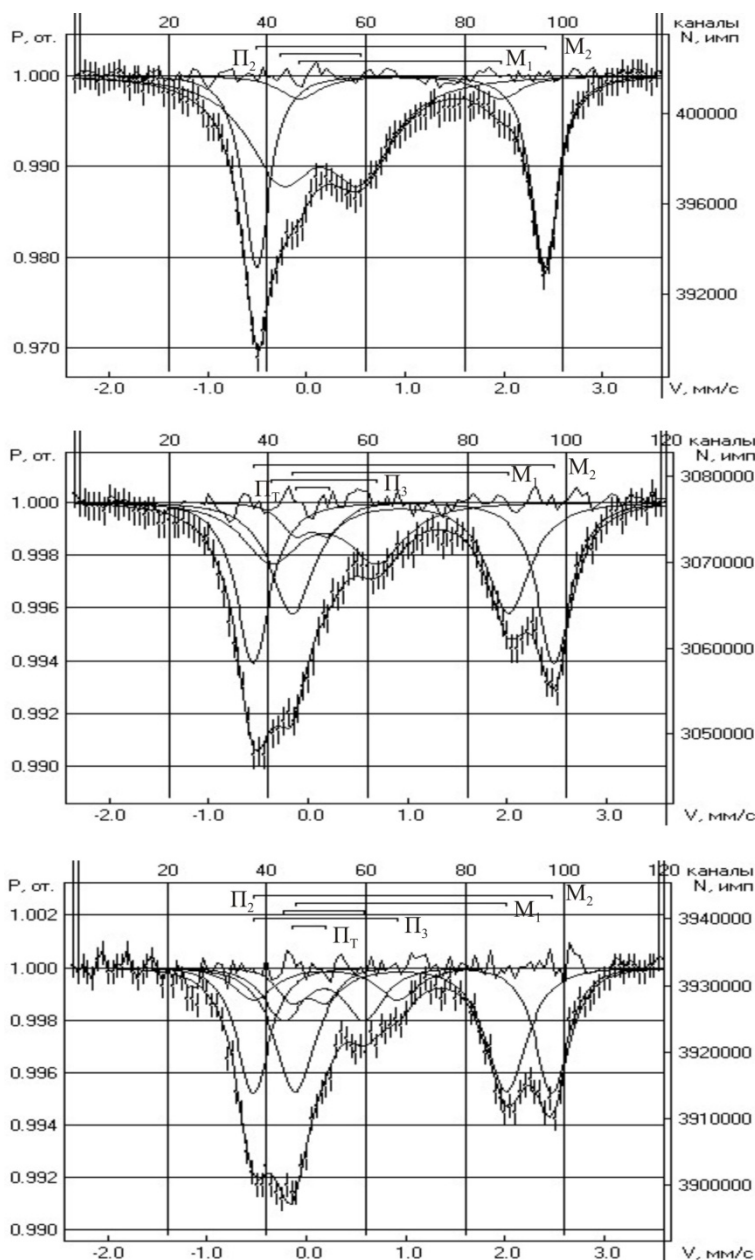


Рис. 8. Типичные спектры ЯГР мусковита: а – I тип (обр. У-2); б – II тип (обр. Э-17); в – III тип (обр. М-28).

соотношениях.

Установлена надежная корреляционная связь величины относительной заселенности двух октаэдрических позиций иона  $\text{Fe}^{2+}$   $S_5/S_4$  (отражающей степень локальной ди- триоктаэдричности структуры мусковита) с содержанием

октаэдрической координации обычно наблюдается один дублет иона  $\text{Fe}^{3+}$  ( $P_2$ ) ( $\Delta_2 = 0,90$  мм/с,  $\delta_2 = 0,33$  мм/с), а иногда проявляется и второй дублет: ( $\Delta_3 = 1,36$  мм/с;  $\delta_3 = 0,32$  мм/с). В некоторых спектрах (рис. 8) выделяются ионы  $\text{Fe}^{3+}_{IV}$  в тетраэдрической координации ( $\Delta_T = 0,28$  мм/с,  $\delta_T = 0,23$  мм/с).

Анализ мессбауэровских спектров позволил выделить три группы или типа этих спектров и, соответственно, кристаллохимических типа мусковита.

I – изоморфные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают октаэдрическую позицию  $P_2$ ;

II – изоморфные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают октаэдрическую позицию  $P_3$  и частично тетраэдрическую -  $P_T$ ;

III – ионы  $\text{Fe}^{3+}$  входят в обе октаэдрические и тетраэдрическую позиции.

Во всех выделенных группах ионы  $\text{Fe}^{2+}$  входят в обе октаэдрические позиции ( $M_1$  и  $M_2$ ), но в различных

других ионов решетки: положительная для ионов  $\text{Si}^{4+}$  (коэффициент корреляции  $r = 0,78$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r = 0,67$ ), валового Fe ( $r = 0,84$ ) и отрицательная для  $\text{Al}^{3+}$  ( $r = -0,88$ ). Анализ этих соотношений показывает, что дефицит  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрической сетке восполняется преимущественным входением ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в цис-позиции структуры. Эта тенденция усиливается при увеличении валового содержания железа и с увеличением содержания тетраэдрического  $\text{Si}^{4+}$ . Последнее приводит к увеличению положительного заряда тетраэдрической сетки, что компенсируется увеличением отрицательного заряда октаэдрического слоя за счет преимущественного входения в него двухвалентных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  вместо трехвалентного  $\text{Al}^{3+}$  с образованием комплексов вида  $\text{Fe}^{2+}_{\text{окт}} - \text{O}^{2-} - \text{Si}^{4+}_{\text{тет}}$ .

Для интерпретации позиций замещения иона  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрах ( $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_3$ ) мы сопоставили величину относительной заселенности ионами  $\text{Fe}^{2+}$  цис- и транс-октаэдров ( $S_5/S_4$ ) с содержанием этих позиций замещения в каждой из выделенных групп: I ( $\text{P}_2$ ) – 9,6; II ( $\text{P}_T$ ,  $\text{P}_3$ ) – 1,6; III ( $\text{P}_T$ ,  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_3$ ) – 0,9. Первая группа образцов характеризуется наибольшей локальной диоктаэдричностью структуры ( $S_5/S_4 = 9,6$ ) и содержит ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции  $\text{P}_2$  с меньшими искажениями в ближайшей координационной сфере. С учетом вышеназванного механизма компенсации зарядового несоответствия между тетра- и октаслоями (по направлению нормали к ним) и по аналогии с флогопитом здесь можно ожидать образования комплексов ионов железа вида  $\text{Fe}^{3+}_{\text{окт}} - \text{O}^{2-} - \text{Me}^{3+}_{\text{тет}}$  в смежных окта- и тетрапозициях, уменьшающих величину квадрупольного расщепления  $\Delta_2$ . Вторая группа имеет структуру с большими отклонениями от диоктаэдричности ( $S_5/S_4 = 1,6$ ) и содержат ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции  $\text{P}_3$  с большими искажениями в ближайшей координационной сфере. Зарядовое несоответствие между тетра- и октаслоями здесь значительно слабее и, следовательно, механизмы зарядовой компенсации смещаются в плоскость октаэдрической сетки, в частности, за счет образования дополнительных вакантных октаэдров вокруг ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (по аналогии с флогопитом). Наконец, третья группа характеризуется наименьшей локальной диоктаэдричностью ( $S_5/S_4 = 0,9$ ), содержит ионы  $\text{Fe}^{3+}$  во всех трех позициях замещения ( $\text{P}_T$ ,  $\text{P}_2$  и  $\text{P}_3$ ) и потому включает оба вышеназванных механизма зарядовой компенсации.

Определение знака ГЭП и направления Z - компоненты его тензора ( $\alpha$ ) показывают, что константа квадрупольного взаимодействия для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в обеих позициях замещения отрицательная, а угол  $\alpha = 20^\circ$ , что практически совпадает с данными для других слоистых силикатов.

Для иона  $\text{Fe}^{3+}$  константа квадрупольного взаимодействия положительная, угол  $\alpha = 50^\circ$ . Последнее означает, что максимум анизотропии химической связи ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической сетке минерала по направлению приходится на среднее положение между плоскостью октаэдрической сетки и нормалью к ней. Это является следствием усреднения действия двух вышеупомянутых механизмов зарядовой компенсации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической сетке минерала, соответствующих различной степени локальной ди- триоктаэдричности структуры мусковита.

Хризотил-асбест. В природном хризотил-асбесте выделяются три основ-

ные разновидности: нормальный асбест с эластичным прочным волокном, ломкий асбест, обладающий жестким хрупким волокном, и асбест пониженной прочности (выветрелый). Такое подразделение имеет кристаллохимическую основу. Однако, из-за неопределенности в распределении изоморфных ионов по неэквивалентным позициям, остаются неясными кристаллохимические особен-

ности разновидностей асбеста.

ЯГР-спектр хризотиласбеста любой разновидности представляет собой наложение трех квадрупольных дублетов с уширенными линиями, которые могут быть соотнесены с ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , замещающими позиции  $\text{Mg}^{2+}$  и ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических и тетраэдрических позициях структуры (рис. 9). Как видно из рисунка разновидности асбеста заметно различаются относительными количествами структурных типов ионов железа.

С целью структурной интерпретации изменений величин  $\Delta$  иона  $\text{Fe}^{3+}$  нами были проведены расчеты градиентов электрических полей (ГЭП) в октапозициях хризотила. ГЭП и соответствующие им квадрупольные расщепления  $\Delta$  иона  $\text{Fe}^{3+}$  были рассчитаны для идеальной структуры и структуры, содержащей

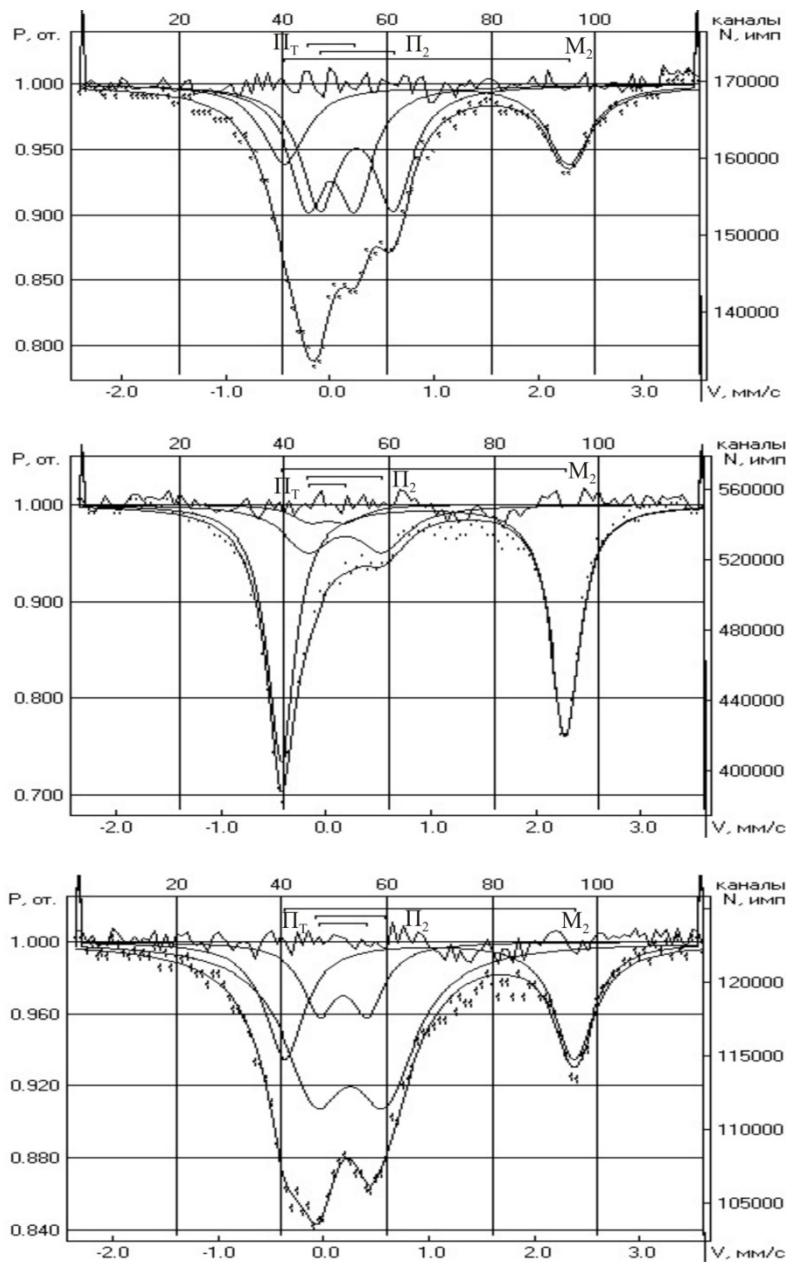


Рис. 9. ЯГР-спектры образцов хризотил асбеста:  
а - нормальной прочности; б - ломкий; в - выветрелый.

наиболее вероятные дефекты в ближайшем катионном окружении атома железа. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Сопоставление экспериментальных и рассчитанных значений  $\Delta_{VI}$  иона  $\text{Fe}^{3+}_{VI}$  показывает, что характерной чертой ломкого асбеста, имеющего максимальное значение  $\Delta_{VI}$ , является присутствие катионных вакансий в ближайших октапозициях и нелокальная депротонизация ОН-групп. Одновременное действие этих механизмов с существенно отличными значениями квадрупольного расщепления приводит к уширению компонент дублета  $\text{Fe}^{3+}_{VI}$ , что четко проявляется на эксперименте. В асбестах нормальной разновидности возникают ком-



плексы  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} - \text{Me}^{3+}_{\text{IV}}$  в смежных тетра- и октапозициях и, соответственно, уменьшается квадрупольное расщепление  $\Delta_{\text{VI}}$ . В выветрелых асбестах, имеющих наименьшие значения  $\Delta_{\text{VI}}$ , возможно наложение вкладов преимущественно от двух различных дефектов: комплексов  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} - \text{O}^{2-} - \text{Me}^{3+}_{\text{IV}}$  и вакансий  $\text{H}^+$  поверхностных ОН-групп.

Таблица 2

Рассчитанные значения квадрупольного расщепления ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в хризотил-асбесте

Модель	$\Delta_{\text{VI}}$ , мм/с
Идеальная структура	0,48
Идеальная структура + дефекты в ближайшем окружении:	
вакансия $\text{H}^+$ (поверхностная)	0,42
вакансия $\text{H}^+$ (внутрислоевая)	0,47
замещение $\text{Me}^{3+}_{\text{IV}} \rightarrow \text{Si}^{4+}$	0,34
замещение $\text{Me}^{3+}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$	0,38
замещение $\text{Me}^{3+}_{\text{VI}} + \square \rightarrow 2\text{Mg}^{2+}$	0,62
замещение $\square \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{\text{n}}$ и $\text{Me}^{3+}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{\text{nn}}$	0,71

Примечание:  $\square$  — вакансия в октаэдрической позиции катиона,  $\text{Mg}^{2+}_{\text{n}}$  и  $\text{Mg}^{2+}_{\text{nn}}$  — ионы магния соответственно из ближайшей и следующей катионной сферы рассматриваемого иона.

Для получения дополнительной информации о градиенте электрического поля на ядрах железа в структуре хризотила впервые проведено исследование

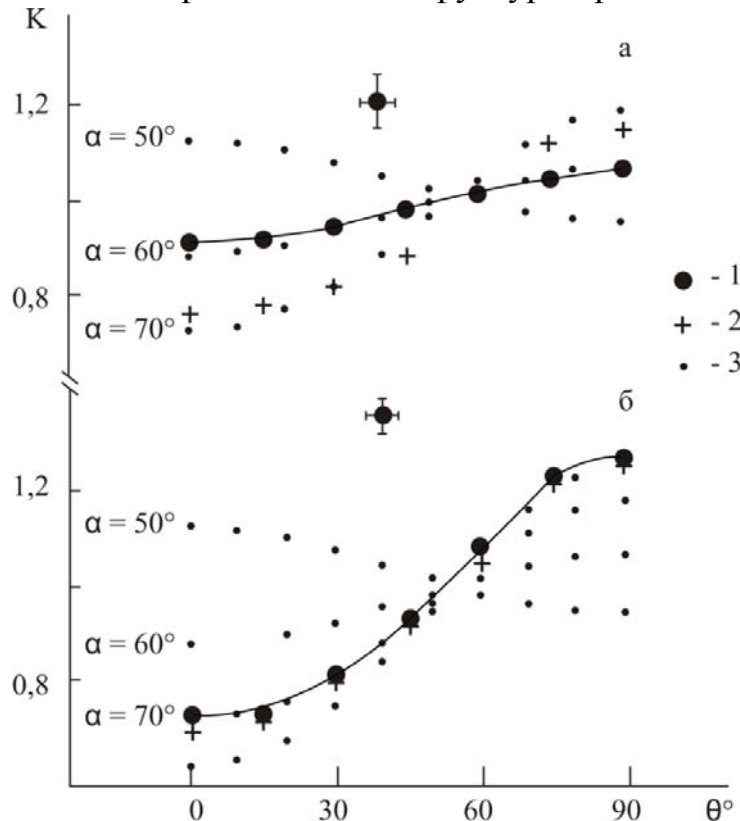


Рис. 10. Зависимость отношения интенсивностей линий в дублете К от угла  $\theta$  для нормального (1), ломкого (2) асбестов и рассчитанные (3) значения: а - ионы  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$ , б - ионы  $\text{Fe}^{2+}$ .  $\alpha$  - угол между направлением Z-компоненты тензора ГЭП и осью волокна хризотил-асбеста.

угловой зависимости относительных интенсивностей линий в дублетах для монокристаллических образцов ломкой и нормальной разновидностей. Наблюдаемые угловые зависимости отношений линий в дублете К ( $\theta$ ) сопоставлялись с рассчитанными (рис. 10).

Анализ полученных данных показывает, что константа квадрупольного взаимодействия отрицательна для иона  $\text{Fe}^{2+}$  и угол  $\alpha$  между  $V_{\text{ZZ}}$  и осью волокна составляет  $\sim 70^\circ$  для обеих разновидностей. Для иона  $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$  знак константы квадрупольного взаимодействия положительный, а Z-компонента ГЭП направлена под углом  $\sim 80^\circ$  к

оси волокна. Для иона  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$  при положительном знаке константы квадрупольного взаимодействия (расчеты также дают положительный знак) угол наклона главной компоненты тензора ГЭП к оси волокна несколько различен для нормального и ломкого образцов: для нормального  $\sim 70^\circ$ , для ломкого  $\sim 60^\circ$ . Последнее отражает тот факт, что для каждой разновидности имеется своя модель катионного окружения ионов  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$  со своим характерным распределением зарядов и своим механизмом компенсации зарядов.

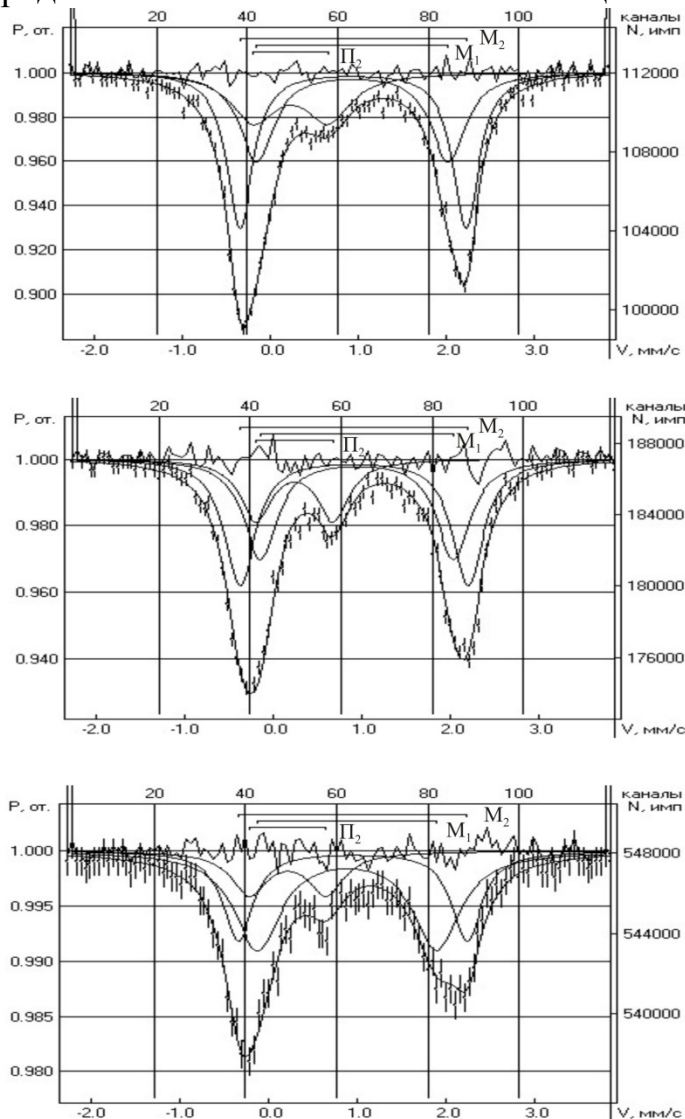


Рис. 11. Мессбауэровские спектры флогопита при различных навесках поглотителя: а- 70 мг/см<sup>2</sup>; б- 200; в- 400 мг/см<sup>2</sup>.

минералов нерудных полезных ископаемых, поскольку они парамагнитны и отсутствует температурная зависимость величины квадрупольного расщепления для ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Кроме того, упомянутые способы требуют довольно сложной аппаратуры для создания и поддержания в процессе измерения необходимых значений температуры или магнитных полей.

Для выявления отдельных линий ЯГР-спектров применен метод варьирования «мессбауэровской толщины» поглотителя. В этом случае увеличение толщины образца приводит сначала к возрастанию интенсивности всего ЯГР-спектра. Затем происходит насыщение, т.е. прекращение роста и уширение наиболее интенсивных линий спектра. Линии меньшей интенсивности при этом продолжают увеличиваться и проявляются на спектре, что и позволяет

**В третьей главе** приводится обоснование второго защищаемого положения и представлены результаты использования разработанных методических приемов мессбауэровской спектроскопии и комплексования с другими резонансными методами (ЭПР и оптическая спектроскопия), повышающие ее кристаллохимическую информативность.

При математической обработке ЯГР-спектров часто возникают трудности, обусловленные их плохой разрешенностью. Линии, соответствующие различным неэквивалентным позициям ионов железа, накладываясь, образуют одну или несколько результирующих уширенных линий, разделение которых на отдельные компоненты затруднено. Традиционные способы такой расшифровки — температурные и магнитные измерения — не подходят для исследования большинства

установить их наличие и положение.

На рис. 11 представлены ЯГР-спектры флогопита, снятые при различных

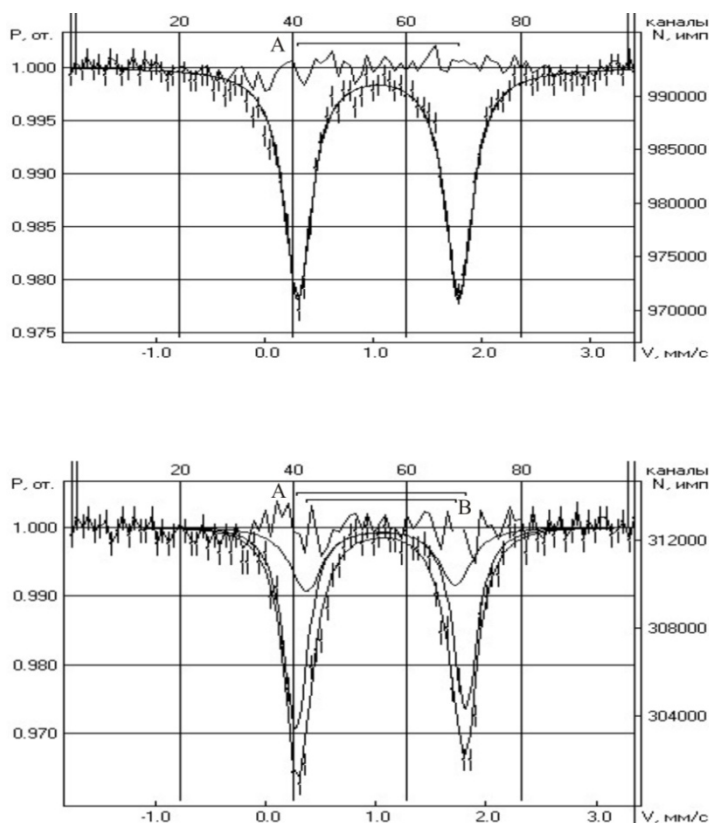


Рис. 12. Спектры ЯГР ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в природных образцах доломита.

флогопита и вермикулита.

В результате исследования мессбауэровских спектров природных образцов доломита, полученных на тонких порошковых поглотителях при использовании источника, имеющего аппаратную полуширину линии 0,22 мм/с впервые установлено, что примесные ионы  $\text{Fe}^{2+}$  занимают в данной структуре две неэквивалентные позиции: магниевую и кальциевую, причем первая наиболее предпочтительна. Исследовались мономинеральные, по данным рентгенофазового анализа, образцы докембрийских осадочных доломитов. Для большинства из них спектры представлены симметричным квадрупольным дублетом (рис. 12,а) и имеют следующие параметры (мм/с):  $\Delta A = 1,55 \pm 0,03$ ;  $\delta A = 1,23 \pm 0,02$ ;  $\Gamma A = 0,30 \pm 0,02$ , которые характеризуют одну позицию  $\text{Fe}^{2+}$  в структуре, обозначенную А. Для некоторых образцов в спектрах ЯГР наглядно разрешаются два квадрупольных дублета (рис. 12,б). Наиболее интенсивный из этих дублетов имеет параметры, идентичные приведенным выше (мм/с):  $\Delta A = 1,56 \pm 0,03$ ;  $\delta A = 1,22 \pm 0,02$ ;  $\Gamma A = 0,29 \pm 0,02$  (магниевая позиция), а параметры менее интенсивного дублета (мм/с):  $\Delta B = 1,32 \pm 0,03$ ;  $\delta B = 1,22 \pm 0,02$ ;  $\Gamma B = 0,32 \pm 0,02$  характеризуют вторую позицию замещения для  $\text{Fe}^{2+}$ , обозначенную В (кальциевая позиция).

Таким образом, показано, что примесные ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в структуре доломита могут локализоваться в двух структурных позициях А и В, причем позиция А более предпочтительна.

навесках поглотителя. Из рисунка видно, что по мере увеличения навески возрастает вклад дублета, приписываемый а положению  $M_1$  (транспозиция). Для левой компоненты спектра это наблюдается по смещению максимума поглощения в сторону линии дублета  $M_1$  а на правой компоненте также наблюдается постепенное увеличение интенсивности левого склона линии. Подобный характер изменения формы линий ЯГР-спектров наблюдается и для различных навесок образцов вермикулита. Таким образом, получено прямое доказательство наличия отдельных квадрупольных дублетов в мессбауэровских спектрах образцов



Исследование зональности кристаллов мусковита - характера изменения кристаллохимических особенностей минерала по зонам роста – дает информацию об условиях его формирования на различных стадиях роста.

Изучались кристаллы мусковита разных размеров (до 15 см в поперечнике) пегматоидного типа, правильных гексагональных очертаний, отобранных из месторождения Реколатва Мурманской области. Сингенетичная (ростовая) зональность представлена чередующимися полосами разного цвета (от бесцветных, светлокоричневых до коричневых оттенков). От центра к краям монокристалльных пластинок через 0,5-1 см. были записаны ЯГР-спектры. По данным мессбауэровской спектроскопии в коричневых зонах кристаллов отмечается небольшая доля  $\text{Fe}^{3+}$  (около 5% от общего содержания ионов железа) в тетраэдрической позиции. Основное же различие касается отношения заселенности двух

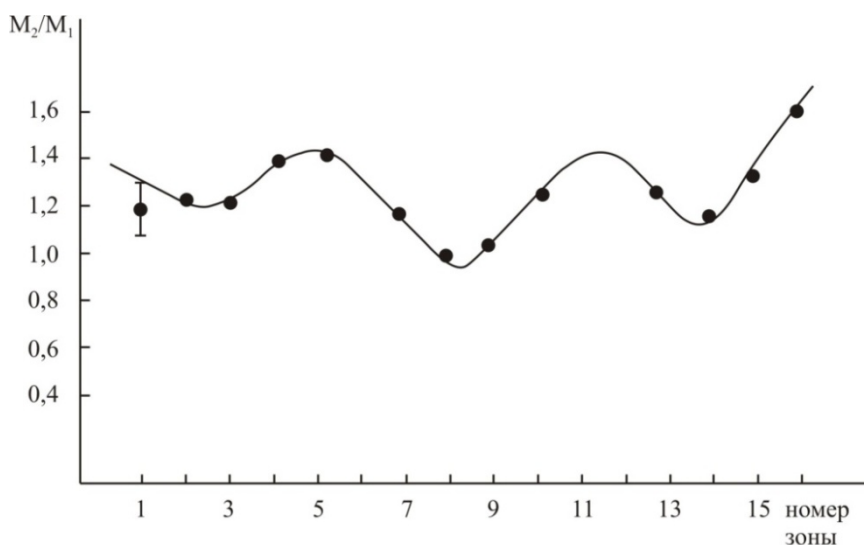


Рис. 13. Зависимость величины отношения заселенностей двух позиций замещения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  -  $M_2/M_1$  от номера зоны

позиций ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрической сетке минерала -  $M_2/M_1$ . Зависимость этой величины от номера зоны (рис. 13) представлена симметричной относительно центра кристалла синусоидальной кривой, затухающей к краям кристалла, и с разной длиной волны в прямой зависимости от размера кристалла.

Отмеченная особенность определяется зональным распределением элементов группы железа по различным структурно-неэквивалентным позициям минерала, причем характер зональности коррелирует с размером кристалла.

Проведено исследование форм вхождения ионов железа в структуру природных образцов цеолита методом мессбауэровской спектроскопии в температурном диапазоне от 6 К до 300 К. Полученные результаты позволили предложить различные модели локализации гидратированных ионов железа в микрополостях структуры минерала. ЯГР-спектр клиноптилолита при 300 К (рис. 14 а,в) представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов ( $\Pi_2$  и  $\Pi_3$ ) с параметрами, близкими по значению для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом окружении:  $\Delta_2 = 0,40$  мм/с и  $\Delta_3 = 1,20$  мм/с;  $\sigma_{2,3} = 0,38$  мм/с. При понижении температуры до 80 К (рис. 14 б,г) в спектре дополнительно появляется синглет ( $\Pi_1$ ) с тем же значением  $\sigma_1 = 0,38$  мм/с. При 6 К (рис. 15) наблюдается уширение одиночной линии и фиксируется магнитная сверхтонкая структура с  $H_{\text{СТ}} = 490$  кЭ при одновременном исчезновении дублета  $\Pi_3$ .

Сопоставление полученных мессбауэровских данных с данными ЯМР, свидетельствующими о различном характере связи молекул воды с обменными катионами и каркасом минерала, позволяет предложить следующие модели локализации ионов железа в структуре цеолита.

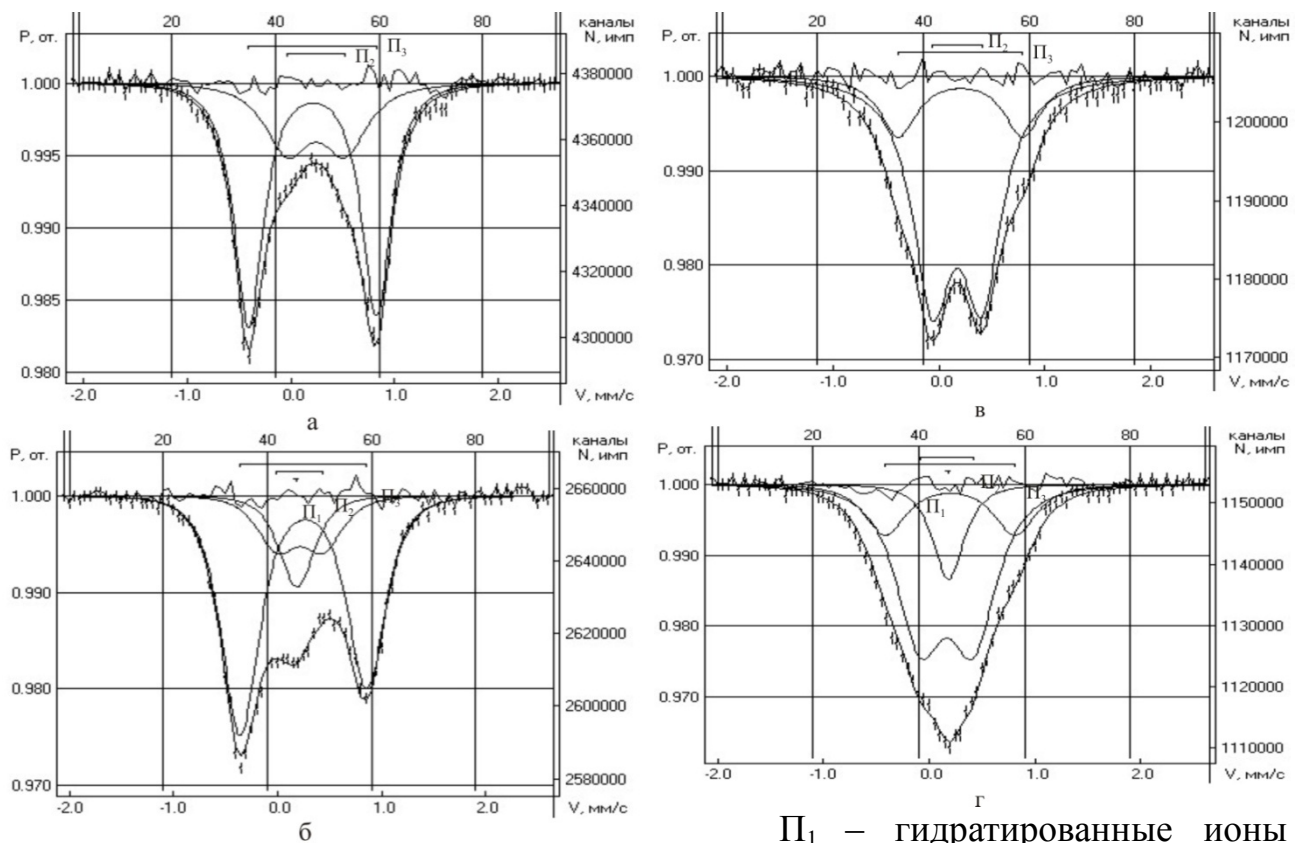


Рис. 14. Спектры ЯГР эталонных образцов клиноптилолита месторождения Дзегви при 300 К(а, в) и при 80 К(б, г).

Эта форма в ЯГР -спектрах отсутствует при 300 К и проявляется при 80 К в виде широкого синглета, когда молекулы воды, окружающие ионы  $\text{Fe}^{3+}$  приобретают структуру, характерную для льда.

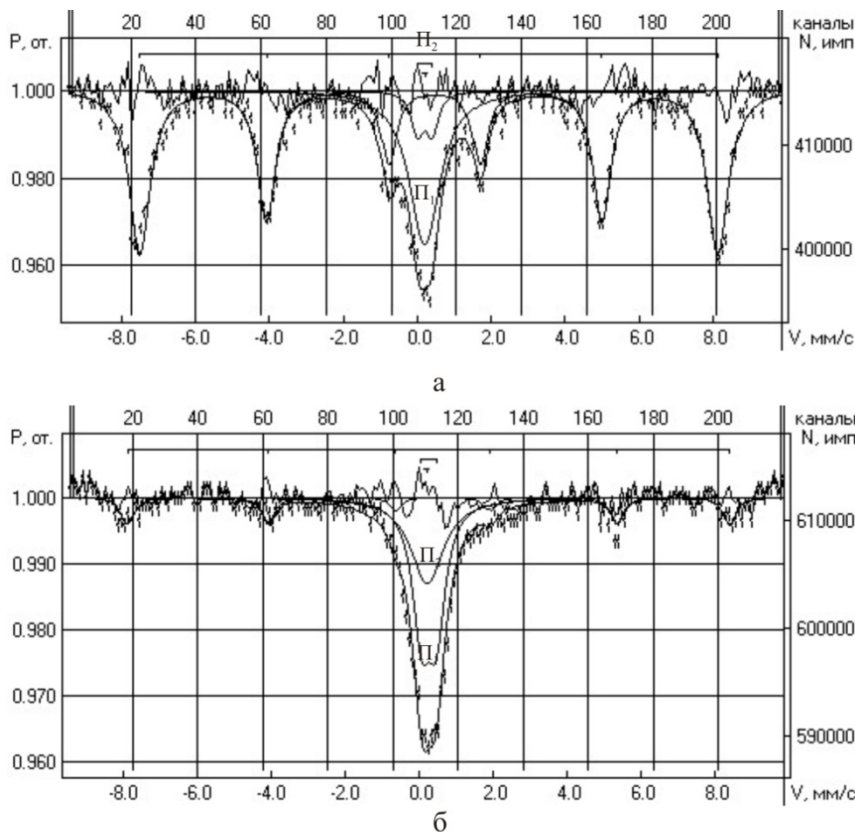


Рис. 15. ЯГР-спектры двух эталонных образцов клиноптилолита месторождения Дзегви при 6 К (а, б).

эффект суперпарамагнетизма, характерный для наночастиц железа, когда с пони-

$\text{Fe}^{3+}$ , растворенные в слабо-связанной, сильно подвижной цеолитной воде.

$\text{Fe}^{3+}$ , окруженные менее подвижной, связанной с каркасом минерала кристаллизационной водой.

наночастицы гидроокиси  $\text{Fe}^{3+}$ , адсорбированные на стенках полостей минерала, обнаруживающие температурную зависимость ЯГР-спектров, аналогичную аморфному железу в тонких пленках. В этом случае наблюдается эф-

жением температуры до 6 К вместо дублета  $\Pi_3$  (рис. 14 а,в) в ЯГР-спектрах проявляется магнитная сверхтонкая структура (секстет линий на рис. 15).

В ЯГР-спектре ломонтита удалось зафиксировать лишь слабый дублет ( $\Pi_T$ ) с параметрами, характерными для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кислородном тетраэдре ( $\Delta_T = 0,50$  мм/с,  $\sigma_T = 0,16$  мм/с), что свидетельствует о возможном изоморфном вхождении этих ионов в основной элемент, формирующий остов минерала – кремнекислородные тетраэдры.

Можно предположить, что подобные модели применимы и к другим обменным катионам в структуре цеолита.

Совместное исследование ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре слюд методами ЯГР, ЭПР и оптической спектроскопии позволило дать более полную кристаллохимическую характеристику наблюдаемых центров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и повысить экспрессность определений.

Оптические спектры поглощения слюд характеризуются интенсивным коротковолновым поглощением, максимум которого расположен в ультрафиолетовой области. Это поглощение обусловлено переносом заряда лиганд  $\rightarrow$  металл в полиэдрах ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ .

Показано, что с ростом величины отношения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  в слюдах величина параметра  $D_{440}/D_{510}$  ( $D_\lambda$  - оптическая плотность при длине волны  $\lambda$ ) линейно увеличивается ( $r = 0,73$ ). Найденная нами зависимость позволяет просто и достаточно надежно оценивать по оптическим спектрам соотношение концентраций ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрических сетках Fe—Mg-слюд и тем самым делать суждение о степени окислительности среды минералообразования.

Установлена надежная корреляционная связь ( $r = 0,94$ ) между величиной параметра  $D_{493}/D_{487}$  и концентрацией ионов  $\text{Fe}^{3+}_{IV}$  в слюдах, оцениваемой по данным мессбауэровской спектроскопии. Она позволяет определять содержание ионов  $\text{Fe}^{3+}_{IV}$  в слюдах по величине параметра  $D_{493}/D_{487}$ , достаточно быстро получаемого из оптических спектров поглощения. Это оказывается особенно полезным при таких концентрациях  $\text{Fe}^{3+}_{IV}$ , когда, в силу слабой разрешенности, соответствующий дублет в спектрах ЯГР явно не фиксируется.

Оптический параметр  $(D_{710} - D_{620})/d$  представляет собой приведенную к единичной толщине образца относительную интенсивность поглощения в области полосы поглощения 700—720 нм обменно-связанных пар  $\text{Fe}^{2+}$ — $\text{Fe}^{3+}_{VI}$ . Отмечается надежная положительная корреляционная связь ( $r = 0,71$ ) величины оптического параметра  $(D_{710} - D_{620})/d$  от концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в положении  $\Pi_2$ , в то время как этот же оптический параметр имеет обратную и тоже надежную корреляционную связь ( $r = -0,67$ ) с величиной концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}_{VI}$  ( $\Pi_3$ ). Полученные результаты находятся в полном согласии с ранее установленными моделями ионов  $\text{Fe}^{3+}_{VI}$ , согласно которым положение  $\Pi_2$  включает в себя и обменно-связанные пары  $\text{Fe}^{2+}$ — $\text{Fe}^{3+}_{VI}$ , а положение  $\Pi_3$  включает пары  $\text{Fe}^{3+}_{VI}$ — $\text{Fe}^{3+}_{VI}$  и кластеры ионов  $\text{Fe}^{3+}_{VI}$ . Причем увеличение доли ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в положении  $\Pi_2$  приводит к уменьшению их доли в положении  $\Pi_3$  и наоборот. Такая зависимость определяется условиями среды минералообразования и может быть исполь-

зована в типоморфном анализе слюды, а также при оценке их технических и технологических свойств.

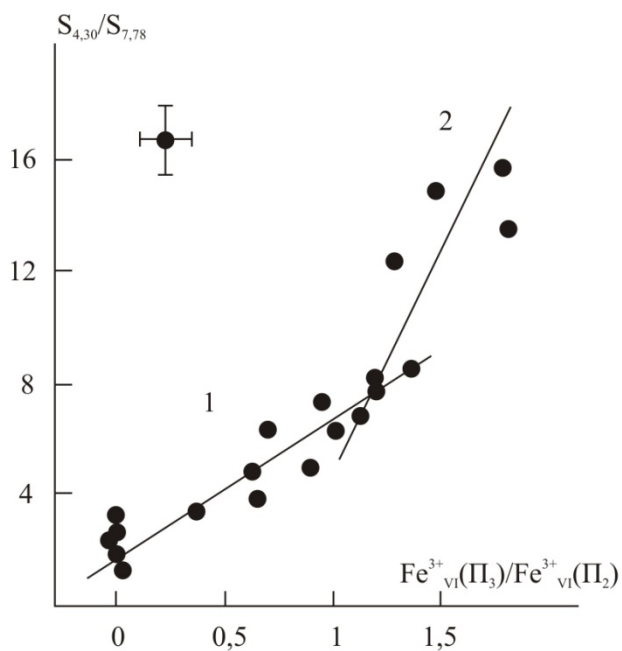


Рис. 16. Зависимость отношения площадей  $S$  под линиями с  $g_{эфф} = 4,30$  и  $7,78$  от относительного содержания ионов  $Fe^{3+}$  в положениях  $P_3$  и  $P_2$ , определяемого по данным ЯГР ( $r=0,93$ ).

вклад в дублет с меньшими значениями квадрупольного расщепления ( $\Delta_2 = 0,9$  мм/с), а центр с более сильным ромбическим искажением ( $\lambda = 0,32$ ,  $\Delta H = 120 \cdot 10^{-4}$  тл) - в дублет, обладающий большим квадрупольным расщеплением ( $\Delta_3 = 1,4$  мм/с). Причем, если при изменении величины отношения  $Fe^{3+}(P_3)/Fe^{3+}(P_2)$  от 1 до 1,3 эта зависимость оказывается прямолинейной (прямая 1, рис. 16), то при значениях  $Fe^{3+}(P_3)/Fe^{3+}(P_2) > 1,3$  значительная часть фиксируемых в спектре ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  оказывается в кристаллическом электрическом поле с сильным ромбическим искажением с  $\lambda = 0,32$  (прямая 2, рис. 16).

По результатам совместного изучения методами ЭПР и ЯГР серии образцов хризотил-асбеста проведена идентификация парамагнитных центров, фиксируемых в спектрах ЭПР. Полученные данные позволили дать кристаллохимическую интерпретацию разновидностям хризотил-асбеста различного генезиса.

Спектр ЭПР хризотил-асбеста в ориентации  $H \perp a$ , записанный при температуре жидкого азота ( $T=77K$ ), представляет собой интенсивный триплет линий поглощения, характеризующихся эффективными  $g$ -факторами 4,49; 4,20 и 3,84 (рис. 17) и триплет с  $g_{эфф.}$  9,75; 9,39 и 8,20, интенсивность которого, примерно, на порядок меньше. Эти линии характерны для ионов  $Fe^{3+}$ , находящихся в кристаллическом поле ромбической симметрии для случая большого начального расщепления, когда параметры спин-гамильтониана, характеризующие аксиальность и ромбичность кристаллического поля  $D$  и  $E \gg h\nu$ . Это - структурно-связанное железо. Для того, чтобы понять, какая координация ответственна за линии с  $g_{эфф.}$  4,49 и 3,84, а какая за линию с  $g_{эфф.}=4,20$ , были проведены параллельные ЯГР-исследования части изученных методом ЭПР образцов хризотил-

В спектрах ЭПР монокристаллов флогопита, записанных в ориентации магнитного поля  $H \parallel b$ , зафиксированы линии, приписываемые двум центрам ионов  $Fe^{3+}$  с  $g_{эфф} = 7,78$  и  $4,30$ . Эти линии описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии, когда начальное штарковское расщепление значительно больше зеемановского, а параметр ромбичности  $\lambda = E/D$  равен 0,09 и 0,32 соответственно. Отношение площадей под линиями этих центров в различных образцах коррелирует с полученными из данных ЯГР двумя октаэдрическими позициями ионов  $Fe^{3+}$  -  $P_2$  и  $P_3$  (рис. 16). Центр с более высокой симмет-

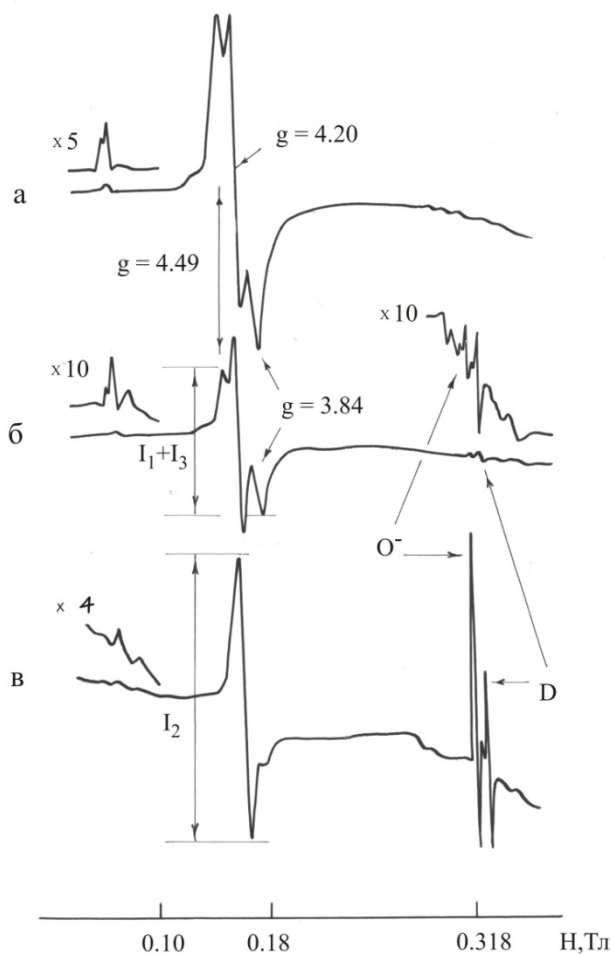


Рис. 17. Спектры ЭПР хризотил-асбестов, заметно отличающиеся соотношением интенсивностей линий в триplete в области  $g_{\text{эфф.}} \sim 4$  ( $T = 77\text{K}$ ,  $H \perp a$ ,  $\nu = 9,100\text{ ГГц.}$ ): а)  $\alpha = 0,87$ ; б)  $\alpha = 1,63$ ; в)  $\alpha > 6$ . Буквами O и D обозначены линии, обусловленные природным радиационным центром, наблюдаемым в некоторых образцах.

асбеста. Установлено, что основной вклад в интенсивность линий с  $g_{\text{эфф.}} = 4,20$  в ориентации  $H \perp a$  дает  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической позиции замещения, т.е. в позиции  $\text{Mg}^{2+}$ , а в интенсивность линий с  $g_{\text{эфф.}}$  равным 4,49 и 3,84 –  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической позиции замещения, т.е. в позиции  $\text{Si}^{4+}$ .

Относительное содержание ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической и тетраэдрической сетках  $\beta = \text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} / \text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$ , определяемое из данных ЯГР, связано с отношением пиковых интенсивностей (I) линий поглощения в спектрах ЭПР параметром  $\alpha = I(g_{\text{эфф.}} = 4,20) / [I(g_{\text{эфф.}} = 4,49) + I(g_{\text{эфф.}} = 3,84)]$  следующей линейной зависимостью  $\beta = 3,08 \cdot \alpha - 1,235$ .

Использование этой зависимости позволило рассчитать величину  $\beta$  для всех образцов, в том числе и для тех, малое содержание  $\text{Fe}^{3+}$  в которых не позволяло для оценки  $\beta$  использовать метод ЯГР.

**В четвертой главе** приводится обоснование третьего защищаемого положения и показано, что совокупность спектроскопических параметров ионов железа может быть использована в качестве типоморфных признаков окислительно-восстановительной обстановки среды минералообразования и для выработки кристаллохимических критериев оценки качества минерального сырья при ведении поисковых и оценочных работ на слюды, асбесты и цеолиты.

По данным мессбауэровских исследований флогопитов предложена количественная оценка относительной «тетраферрисиликатности» железомagneзиальных слюд, что может явиться весьма существенным параметром типоморфных и качественных характеристик слюд, возникших в различных петрогеохимических обстановках.

Среди флогопитов встречаются образцы, характеризующиеся распределением трехвалентного железа в октаэдрическом слое в виде кластеров. Эти слюды с локальным диоктаэдрическим мотивом по некоторым свойствам могут приближаться к мусковитам и использоваться в качестве его



заменителей. Такие флогопиты установлены на Каталахском месторождении (больше всего), а также на Эмельджакском, Федоровском и Эльконском. Важными задачами являются разработка методов их полевой диагностики, сравнение их диэлектрических характеристик с мусковитом и изучение возможностей их селективного отбора при разработке месторождений.

Обнаружение тетраэдрической формы вхождения трехвалентного железа во флогопитах комплексного Таежного месторождения подтверждает высказанные В.И.Павлишиным и др. предположение о специфичности условий формирования подобных слюд, сопровождающих формирование полезных ископаемых и, прежде всего, - железных руд. К настоящему времени феррисиликатные слюды известны в районах крупных железорудных месторождений (Ковдорское, Криворожское, Таежное). В то же время, в районах слюдяных месторождений, не сопровождающихся железорудными месторождениями, феррисиликатные слюды отсутствуют (9 флогопитовых месторождений Алдана и Слюдянка). Таким образом, сопоставление породообразующих железомagneзиальных слюд районов железорудных месторождений с породами и слюдами аналогичных безрудных площадей позволяет разработать дополнительный (кристаллохимический) поисковый критерий на железорудные проявления.

Установлено, что мусковиты Чупино-Лоухского района отличаются по ЯГР-спектрам от мусковитов других провинций (табл. 3).

Основное отличие в том, что в мусковитах Чупино-Лоухского района нет ионов  $Fe^{3+}$  в тетраэдрической позиции, а степень окисленности ионов железа в октаэдрической сетке наибольшая по сравнению с Мамской и Гутаро-Бирюсинской провинциями (табл. 3). Причем в образцах Чупино-Лоухского района четко фиксируется положение  $P_3$  ионов  $Fe^{3+}$  в октаэдрической сетке минерала, связанное с наличием в ближайшем окружении ионов  $Fe^{3+}$  дополнительных вакантных позиций. Последнее находится в полном согласии с установленной для мусковитов Чупино-Лоухского района схемой изоморфных замещений с изменением числа катионов, сопровождающейся соответствующим незаполнением октаэдрических позиций.

Таблица 3

**Среднее значение долей железа в структуре мусковита  
по данным ЯГР**

Районы	n	$Fe^{3+}$ (отн.%)				$Fe^{2+}$ (отн.%)		
		$P_1$	$P_2$	$P_3$	$\Sigma$	$M_1$	$M_2$	$\Sigma$
Чупино-Лоухский	11	-	29,0	14,2	43,2	19,6	37,2	56,8
Мамско-Чуйский	26	6,4	12,8	1,9	21,1	31,4	47,5	78,9
Гутаро-Бирюсинский	20	11,5	16,5	2,7	24,7	32,0	38,3	70,3

Промышленный мусковит Чупино-Лоухского района отличается повышенным качеством, определяемым как размерами, так и чистотой кристаллов. Установленные выше кристаллохимические особенности мусковитов этого района предлагается использовать в качестве одного из типоморфных признаков на высококачественный мусковит. Это нашло подтверждение и в корреляционных связях оптико-спектроскопического параметра, отражающего содержание окис-

ленных ионов марганца и железа ( $D_{560}/D_{490}$  и  $D_{420}/D_{460}$ , где  $D$  – оптическая плотность в нм при соответствующих длинах волн) с размером кристалла. На основе этой корреляционной связи создана методика оценки группового состава промышленного мусковита при керновом опробовании, прошедшая производственную апробацию на объектах Мамско-Чуйской и Северной ГРЭ.

Характер заселенности ионами  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  неэквивалентных позиций структуры хризотил-асбеста может служить типоморфным признаком прочностных разновидностей минерала различного генезиса. Это наглядно и полно демонстрируют данные, приведенные на рис. 18 и 19.

Из приведенных на рис. 18 данных следует, что у ряда образцов асбеста из трех месторождений наблюдаются близкие количественные соотношения всех

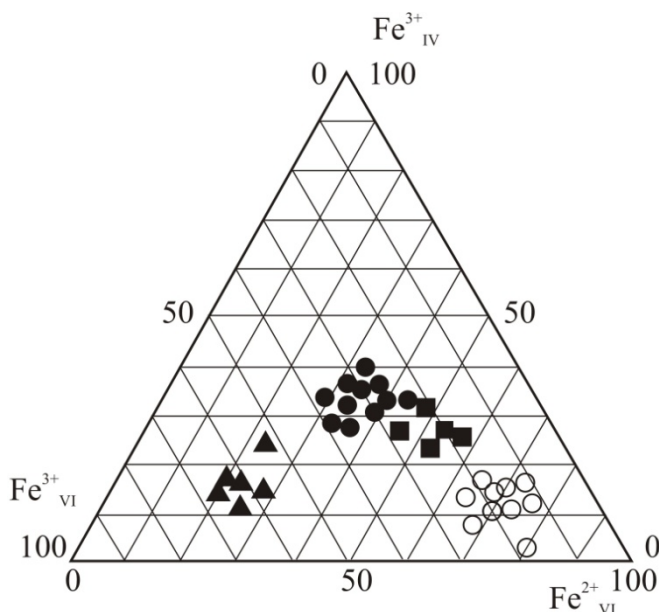


Рис. 18. Соотношение трех форм ионов железа (%) в образцах хризотил-асбестов: ● о - Баженское месторождение, нормальная и ломкая разновидности; ■ - Джетыгаринское месторождение, нормальная разновидность; ▲ - Красноуральское месторождение, выветрелый асбест.

тетраэдрической координации. У ломких асбестов содержание ионов  $Fe^{2+}$  увеличивается с возрастом, а у выветрелых -  $Fe^{3+}_{VI}$  в октаэдрической координации.

Следует отметить, что по мессбауэровским спектрам выявляется также заметное различие асбестов нормальной прочности из двух разных месторождений. Для образцов Джетыгаринского месторождения характерно повышенное содержание ионов  $Fe^{2+}$  по сравнению с образцами нормальной прочности Баженского месторождения (рис. 18). Мессбауэровские параметры для ионов  $Fe^{3+}$  в хризотилах Джетыгаринского месторождения приближаются по значениям к параметрам для асбеста ломкой разновидности. Следовательно, увеличением доли вакантных позиций в октаэдрической сетке структуры этого хризотила объясняется то, что волокно асбеста из этого месторождений характеризуется более низкими прочностными свойствами. То есть по тонким кристаллохимическим различиям могут быть выявлены отклонения прочностных свойств от эталонных.

трех форм ионов железа. Соответствующие точки лежат почти в центре треугольника. Особенно близки между собой соотношения трехвалентных ионов  $Fe^{3+}_{IV}$  и  $Fe^{3+}_{VI}$ , находящихся в тетраэдрической и октаэдрической сетках силикатных слоев. Все эти образцы являются по своим прочностным и физико-химическим свойствам типичными представителями нормальной разновидности. В то же время, большая часть смещенных относительно центра треугольника точек соответствует образцам полумломкой и ломкой, а также выветрелой разновидности. Для них характерно прежде всего сниже-

ние содержания ионов  $Fe^{3+}_{IV}$  и  $Fe^{3+}_{VI}$  в тетраэдрической и октаэдрической координации.

Таким образом соотношение ионов железа в неэквивалентных структурных позициях хризотил-асбеста может быть использовано в качестве типоморфного признака, позволяющего однозначно идентифицировать прочностную разновидность минерала.

На рис. 19 все изученные хризотил-асбесты разбиты на группы с различным  $\beta$  и  $\gamma$ , где  $\beta = \text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} / \text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$ , а  $\gamma = \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{3+}_{\text{этал.}}$  есть суммарная концентрация структурного трехвалентного железа (независимо от позиции замещения), нормированная к эталонному образцу. Анализ рис. 19 приводит к следующим выводам.

1. Концентрация структурного (изоморфного)  $\text{Fe}^{3+}$  в хризотил-асбестах изменяется в очень больших пределах:  $\gamma$  меняется от 6,0 до 0,01, т.е. в 600 раз.

а) все хризотил-асбесты, характеризующиеся  $\gamma < 0,4$  – апокарбонатные;

б) все хризотил-асбесты, характеризующиеся  $\gamma > 0,7$  – гипербазитовые;

в) имеется переходная группа с  $0,4 < \gamma < 0,7$ , куда входит как гипербазитовые, так и апокарбонатные образцы.

2. Нижний предел  $\beta \sim 1$  (0,8 - 0,9), т.е. концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  в тетра-позиции не может заметно превышать концентрацию  $\text{Fe}^{3+}$  в октапозиции, что, очевидно, связано с трудностью компенсации избыточного отрицательного заряда, появляющегося в результате изоморфного замещения  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$  в тетраэдрической сетке минерала. Верх-

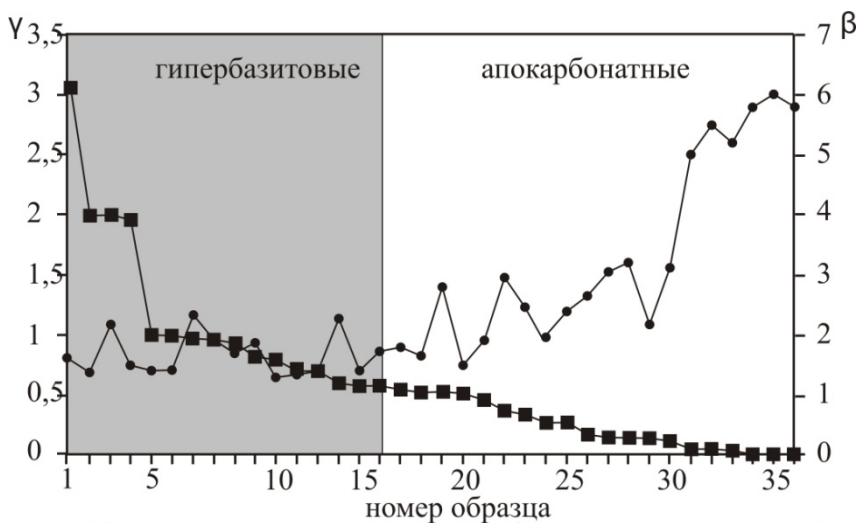


Рис. 19. Кристаллохимическая классификация разновидностей хризотил-асбеста, где: ● означает  $\beta = \text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} / \text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$  — относительное содержание ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической и тетраэдрической сетках; ■ означает  $\gamma = \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{3+}(\text{M-1097})$  — суммарная концентрация структурного трехвалентного железа, нормированная к эталонному образцу.

него предела  $\beta$  нет, т.е. концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической сетке может значительно превышать таковую в тетраэдрической сетке. При этом необходимая компенсация избыточного положительного заряда может осуществляться, например, появлением вакансий катионов в октаэдрической сетке, изоморфизмом в тетраэдрической сетке  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$  или депротонизацией гидроксильных групп.

а) хризотил-асбесты с  $\beta > 3,0$  — апокарбонатные

б) хризотил-асбесты с  $\beta < 1,7$  — гипербазитовые

в) переходная группа с  $1,7 < \beta < 3,0$

Таким образом, в апокарбонатных асбестах уменьшается содержание структурного  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\gamma$ ) с одновременным заметным увеличением доли октаэдрического  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\beta$ ), а сочетание параметров  $\gamma$  и  $\beta$  может служить типоморфным признаком разновидностей хризотил-асбеста различного генезиса, имеющим вполне разумную кристаллохимическую интерпретацию.



**В пятой главе** приводится обоснование четвертого защищаемого положения и показана информативность мессбауэровской спектроскопии при обосновании выбора рациональных методов и режимов обогащения и модификации минерального сырья, обеспечивающих научно-методическое опережение дорогостоящих технологий его переработки.

Изучение процесса и механизма преобразования флогопитовых слюд при их выветривании представляет значительный теоретический и практический интерес. Качество слюд, как материала изоляторов электротехнических изделий, резко снижается даже при слабой гидратации и сопровождающих ее изменениях структуры флогопита. В свою очередь, продукты достаточно глубокого выветривания флогопитов - гидрофлогопиты и вермикулиты - имеют самостоятельное практическое значение.

Таблица 4

**Мессбауэровские параметры образцов флогопита, гидрофлогопита и вермикулита Ковдорского месторождения**

Образец	П <sub>T</sub>				П <sub>1</sub>				П <sub>2</sub>			
	Δ <sub>T</sub>	δ <sub>T</sub>	Γ <sub>T</sub>	S <sub>T</sub>	Δ <sub>1</sub>	δ <sub>1</sub>	Γ <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	Δ <sub>2</sub>	δ <sub>2</sub>	Γ <sub>2</sub>	S <sub>2</sub>
Флогопит	0,30	0,16	0,48	0,16	-	-	-	-	0,90	0,36	0,47	0,30
Гидрофлогопит	-	-	-	-	0,47	0,32	0,50	0,23	0,90	0,37	0,40	0,26
Вермикулит	-	-	-	-	0,54	0,32	0,49	0,33	0,97	0,36	0,42	0,30

Образец	П <sub>3</sub>				М <sub>1</sub>				М <sub>2</sub>			
	Δ <sub>3</sub>	δ <sub>3</sub>	Γ <sub>3</sub>	S <sub>3</sub>	Δ <sub>4</sub>	δ <sub>4</sub>	Γ <sub>4</sub>	S <sub>4</sub>	Δ <sub>5</sub>	δ <sub>5</sub>	Γ <sub>5</sub>	S <sub>5</sub>
Флогопит	1,30	0,40	0,33	0,06	2,24	1,14	0,38	0,16	2,58	1,14	0,38	0,32
Гидрофлогопит	1,35	0,40	0,51	0,26	-	-	-	-	2,62	1,12	0,38	0,25
Вермикулит	1,43	0,40	0,52	0,37	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание: Δ-квадрупольное расщепление, δ-изомерный сдвиг, Γ-полуширина линии (все в мм/с), S-относительное содержание ионов железа в каждой позиции.

В табл. 4 приведены значения мессбауэровских параметров типичных образцов минералов флогопит-гидрофлогопит-вермикулит. Для ионов Fe<sup>3+</sup> в октаэдрической координации по величине квадрупольных расщеплений выделены три положения (П<sub>1</sub>, П<sub>2</sub>, П<sub>3</sub>). Причем положения П<sub>2</sub> и П<sub>3</sub> имеют ту же кристаллохимическую интерпретацию, как и во флогопите. Положению П<sub>1</sub> соответствуют минимальные величины квадрупольного расщепления Δ и изомерного сдвига δ для ионов Fe<sup>3+</sup>, что свидетельствует о минимальном искажении октаэдров и максимальной среди трех форм ионов Fe<sup>3+</sup> ковалентности связей. Полученные характеристики следует, возможно, отнести к ионам Fe<sup>3+</sup>, расположенным в центре кластеров ионов железа, когда большая их часть оказывается окисленной до Fe<sup>3+</sup>. Последнее подтверждается и данными оптической спектроскопии. Полоса поглощения 470-480 нм, наиболее характерная для продуктов выветривания флогопитов, по своему характеру и положению в спектре может быть отнесена к электронному переходу  ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4E_1{}^4A_1(G)$  в ионах Fe<sup>3+</sup>. Длинноволновое смещение этой полосы в

сравнении с ее обычным положением в районе 440-460 нм в спектрах других минералов свидетельствует о значительной доле ковалентности связи этих ионов с лигандами. Это позволяет предположить, что такие ионы  $\text{Fe}^{3+}$  образуют скопления типа кластеров, то есть избирательно распределены в силикатных слоях.

Полученные и известные данные позволяют предложить критерии различия и параметры преобразованных структур.

**Г и д р о ф л о г о п и т** от флогопита отличается рядом следующих признаков: появлением кластеров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (полоса поглощения 470-480 нм, мессбауэровские параметры для  $\text{P}_1$ :  $\Delta_1 \approx 0,40\text{-}0,55$  мм/с;  $\delta_1 \approx 0,31$  мм/с; возрастанием отношения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  до величин близких или больших единицы; уменьшением доли ионов  $\text{Fe}^{2+}$  или их исчезновением, в первую очередь, в транс-положениях ( $\text{M}_1$ ); сохранением ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в цис-положениях ( $\text{M}_2$ ) с наименьшим искажением октаэдров; уменьшением силы кристаллического поля на ионах  $\text{Fe}^{2+}$ .

Образование кластеров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической сетке должно приводить к появлению локального избыточного положительного заряда, который в значительной мере компенсирует отрицательный заряд тетраэдрической сетки. Это должно сопровождаться уменьшением отрицательного заряда тетраэдрической сетки с наружной стороны слоя, искажением тетраэдрической сетки и уменьшением потенциала электрического поля в межслоевых промежутках. При этом ослабевают и связи между смежными алюмосиликатными слоями в пакетах гидрофлогопита. Действие указанных механизмов является важным условием легкого расщепления пакетов, резко проявляющегося в виде вспучивания гидрофлогопитового материала при его нагревании, и в значительной мере предопределяет его промышленную ценность.

**В е р м и к у л и т** отличается от флогопита и гидрофлогопита, практически, отсутствием ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , предельным увеличением доли ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кластерах ( $\text{P}_1$ ), количественно сравнимой с двумя другими положениями. В вермикулите межслоевые ионы калия полностью замещены на аквакатионы магния. Поэтому можно допустить, что тенденция к уменьшению силы кристаллического поля, наблюдающаяся в гидрофлогопитах, должна быть проявлена здесь значительно сильнее. Следовательно, прочность связей между силикатными слоями здесь еще более понижена. Усиливающиеся несоответствия размеров алюмосиликатных слоев флогопитов, гидрофлогопитов и вермикулитов, при повышенной лабильности межслоевых образований у последних, обуславливает диспергацию и отделение частиц вермикулита что во внешнем облике отражается более сильной деформацией гидратированных кристаллов.

С помощью ЯГР-спектроскопии была изучена возможность повышения потребительских свойств молотого мусковита после его обработки в термокислотных условиях. Исходный образец мусковита ( $\text{M}_2$ ) высушивался при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и прокаливался без доступа кислорода при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течении 1 часа. Далее навеска мусковита помещалась в автоклав ( $t=95^\circ\text{C}$ ,  $P=1000\text{кг/см}^2$ ) в 5% раствор соляной кислоты (в

соотношении 1г образца на 10мл раствора кислоты) и обрабатывалась в течении 10, 15, 20 и 30 суток (соответственно образцы М2 - М5).

Химический состав исходного и термокислотообработанных образцов мусковита показан в табл. 5, а данные мессбауэровской спектроскопии – в табл. 6. Как видно из таблиц увеличение времени кислотной обработки мусковитовой пробы приводит к увеличению ее белизны и закономерному уменьшению валового количества железа - до 30% по данным химического анализа и до 15% по данным мессбауэровской спектроскопии. Более чем в 2 раза уменьшается содержание кальция.

Анализ параметров мессбауэровских спектров показывает, что по мере увеличения времени обработки при общем уменьшении содержания железа уменьшается доля окисных ионов железа, что в принципе должно способствовать ослаблению окраски (обесцвечиванию) мусковита за счет уменьшения интенсивности полосы переноса заряда  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ , центр которой находится в ближней ультрафиолетовой области оптического спектра мусковита. Следует отметить также, что по данным химического анализа уменьшение содержания железа почти вдвое превышает определенное мессбауэровским методом. Это можно объяснить наличием в исходном образце мусковита тонкодисперсных частиц гидроксидов железа, которые в мессбауэровских спектрах могут давать размытые, очень широкие линии, слегка «приподнимающие» фоновую линию ЯГР-спектра. В результате термокислотной обработки эта составляющая также может удаляться, давая вклад в увеличение белизны образца.

Таблица 5

**Химический состав мусковитов**

№ обр.	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	Белиз- на. %
М1-1 (исх)	47,47	0,64	32,58	2,24	0,46	1,32	0,62	9,89	0,03	4,84	68
М1-5 (обр.)	47,96	0,64	32,67	1,59	0,30	1,28	0,57	9,79	0,02	4,90	92

Таблица 6

**Данные мессбауэровской спектроскопии исходного и химически отбеленного мусковитов (95°С, Р=1000кг/см<sup>2</sup>, 5% НСl)**

№ обр.	Fe <sub>общ</sub> (% окисл.)	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	Содержание Fe(отн. %)		
			Fe <sup>2+</sup> (M <sub>2</sub> )	Fe <sup>2+</sup> (M <sub>1</sub> )	Fe <sup>3+</sup> (Π <sub>2</sub> )
М1-1	2,70	0,79	30,8	25,2	44,0
М1-2	2,65	0,73	30,6	25,2	44,2
М1-3	2,57	0,75	32,3	23,2	43,2
М1-4	2,38	0,72	36,2	21,4	42,0
М1-5	2,29	0,69	38,7	20,4	40,9

Таким образом, химическое отбеливание молотого мусковита приводит к удалению части содержащегося в нем железа, уменьшению доли окисных ионов железа, увеличению его белизны и способствует, соответственно, повышению потребительских свойств мусковитового сырья.

Для объяснения природы светлой окраски керамического материала, получаемого при обжиге до 1050°C полиминеральных известковистых глин, была использована гамма-резонансная спектроскопия. Изучены образцы известковистых глин с различным содержанием в них глинистой и карбонатной фаз, а также продукты их обжига при температуре 1050°C.

Анализ ГР-спектров исходных образцов известковистых глин показал, что железо в них присутствует в окисной и закисной формах, при этом ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  занимают октаэдрические позиции в структуре глинистых минералов. Данные ЯГР-анализа продуктов обжига позволяют зафиксировать следующие структурные изменения (табл. 7).

В продуктах обжига карбонатно-глинистых пород железо присутствует в трех основных фазах: гематите, где ионы  $\text{Fe}^{3+}$  являются структурообразующим элементом; волластоните, где ионы  $\text{Fe}^{3+}$  изоморфно замещают  $\text{Ca}^{2+}$  в октаэдрических позициях; и гелените, где наблюдается изоморфизм  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  в восьмерной и тетраэдрической координациях (табл. 7). Повышенное содержание карбонатной составляющей в исходных глинистых породах обуславливает при обжиге преобладание Са-силикатов в составе керамики.

Таблица 7

Данные ЯГР-анализа продуктов обжига (1050°C)

№ пр.	Кальцит, %	Доля железа, отн. %					Цвет черепка
		Гематит	Шпин. фаза	Волластонит	Геленит		
					Fe <sup>3+</sup> октаэд.	Fe <sup>3+</sup> тетр.	
1	2,3	50	50				Красный
2	15,5	40		60			Грязно-розовый
3	16,5	35		65			Розово-кремовый
4	21,8	25		75			Кремовый
5	30,0	15		85			Желто-серый
6	50,0	10			40	50	Светло-серый

В большинстве порообразующих минералов ответственными за окраску обычно являются ионы элементов группы железа, присутствующие в их структурах либо как видообразующий компонент, либо как изоморфная примесь (элементы-хромофоры). В нашем случае таким элементом-хромофором является ион  $\text{Fe}^{3+}$ , оказывающий решающее влияние на окраску продуктов обжига посредством двух основных механизмов:

- перенос заряда  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , которому отвечает максимум поглощения в ближней УФ-области. Однако длинноволновое крыло этой области поглощения нередко простирается через всю видимую область спектра, обуславливая формирование желтых и бурых окрасок минералов, причем последние тем интенсивнее, чем выше концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ;

- электронные d-d-переходы в ионах  $\text{Fe}^{3+}$ , запрещенные по спину, и поэтому обычно порождающие слабые полосы поглощения. Однако в ряде случаев вследствие повышения ковалентности связи ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с лигандами эти полосы обладают значительной интенсивностью, заимствуя ее от полосы переноса заряда  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ .

Оба эти механизма (особенно первый) определяют темную окраску гематита, где ионы  $\text{Fe}^{3+}$  являются видообразующим компонентом.

Иная картина наблюдается в волластоните и гелените, где ионы  $\text{Fe}^{3+}$  присутствуют в виде изоморфной примеси, оказываясь как бы разбавленными другими структурообразующими ионами, вследствие чего действие обоих механизмов поглощения резко ослабляется, что и обуславливает значительно более светлую окраску керамических продуктов.

Таким образом, постепенное исчезновение красновато-бурых оттенков в цветовой гамме продуктов обжига глинисто-карбонатных пород по мере увеличения в последних содержания кальцита может быть обусловлено двумя причинами:

- низкая стартовая концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в исходных смесях, в связи с чем в продуктах обжига снижается содержание гематита;
- формирование структур волластонита и геленита, в которых ионы  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в качестве изоморфной примеси, что существенно ослабляет их хроморфизм.

Полученные результаты дают представление о природе окраски керамического черепка и были использованы для корректировки технологии получения керамических изделий с различными цветовыми оттенками на предприятии ОАО «АСПК».

Выявлены особенности кристаллохимии ионов железа в монтмориллиновой составляющей глинистого сырья в процессе его механической активации.

Таблица 8

**Зависимость прочности обожжённых ( $1050^\circ\text{C}$ ) образцов из глинистого сырья от времени механической активации исходного образца**

Месторождение глинистого сырья	Время активации, мин.	Прочность обожжённых образцов, Мпа
Ключищинское	исходный	18,7
	5	34,7
	10	35,8
	15	40,4
	30	42,3
Сарай-Чекурчинское	исходный	22,8
	5	30,4
	10	35,4
	15	48,6
	30	51,3
Сарай-Чекурчинское, де-гидратированная глина при $T=200^\circ\text{C}$	5	38,0
	10	39,6
	15	56,0
	30	61,2

Зависимость прочности обожжённых образцов от времени механической активации исходного сырья представлена в табл. 8. Для выяснения механизма дефектообразования и кинетики структурных преобразований минеральных составляющих глины был использован метод ЯГР-спектроскопии, хорошо фикси-

рующий в структуре монтмориллонитовой составляющей исходного сырья ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , находящиеся в октаэдрических позициях (табл. 9).

Таблица 9

**Данные мессбауэровской спектроскопии ионов железа в структуре монтмориллонита исходных и активированных проб**

№	Образец	Доля ионов железа, %		
		$\text{Fe}^{3+}(\text{П}_1)$	$\text{Fe}^{3+}(\text{П}_2)$	$\text{Fe}^{2+}$
1	Ключищенское м-е, исходный	0,60	0,26	0,14
2	Ключищенское м-е, активирован 30 мин.	0,48	0,38	0,14
3	Сарай-Чекурчинское м-е, исходный	0,47	0,42	0,11
4	Сарай-Чекурчинское м-е, активирован 15 мин.	0,45	0,45	0,10
5	Сарай-Чекурчинское м-е, активирован 30 мин.	0,36	0,53	0,11
6	Сарай-Чекурчинское м-е, $t=200^\circ\text{C}$ , активир. 30 мин.	0,31	0,61	0,08

Сверхтонкое измельчение слоистых силикатов приводит к глубоким физико-химическим изменениям в этих минералах. В первую очередь наблюдается резкое нарушение структуры межслоевого промежутка, а при более длительной активации сильным деформациям подвергаются и основные слои (октаэдрические и тетраэдрические сетки). Эти структурные нарушения проявляются в ЯГР-спектрах: 1) через уширение линий дублетов; 2) некоторым увеличением величины квадрупольного расщепления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и 3) посредством “перехода” части ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в более искаженную позицию  $\text{П}_2$ . Причем если изменения, затрагивающие основные структурные многогранники (их расширение, сплющивание, разворот и т.д.) могут объяснить первые два из трех наблюдаемых изменений ГР-спектров, то последнее из них требует, на наш взгляд, более подробных разъяснений.

Поскольку величина квадрупольного расщепления для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  определяется степенью искажения ближайшего к ним анионного и катионного окружений, вышеупомянутый “переход” ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из позиции  $\text{П}_1$  в более искаженную позицию  $\text{П}_2$  должен быть следствием изменений в соседних координационных сферах. Наименее стабильным в этом отношении является состояние гидроксильных групп в ближайшей к иону  $\text{Fe}^{3+}$  анионной сфере. Под влиянием внешних воздействий (механического, термического), как указывалось выше, в первую очередь разрушается межслоевой промежуток, что приводит к ослаблению или полному разрушению связи между межслоевыми катионами и водородными гидроксильными группами. В результате изменяется угол наклона ОН-связей к поверхности слоев, а при более длительном воздействии происходит и депротонизация гидроксильных групп. Эти изменения в энергетическом состоянии ОН-групп вызывают перераспределение зарядовой симметрии ближайшей анионной сферы и, как следствие, - увеличение степени искажения октаэдрических полиэдров, что и обуславливает “переход” части ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из позиции  $\text{П}_1$  в более искаженную позицию  $\text{П}_2$ .

Поэтому отношение заселенностей позиций  $\text{П}_2/\text{П}_1$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  может

служить характеристикой степени нарушения межслоевых связей в структуре монтмориллонита. С увеличением времени активации это отношение возрастает свидетельствуя о глубине нарушения межслоевых связей по всему объему минерала. Это, в свою очередь, приводит к резкому увеличению удельной поверхности образца за счет образования поверхностно-активных кристаллитов с частично нескомпенсированными связями. Активность последних в ходе технологического процесса изготовления кирпича, по-видимому, и обеспечивает большую прочность готового изделия.

Полученные результаты были использованы при уточнении технологии производства кирпича методом механической активации и внедрены на предприятии ООО «Керамика».

Определены кристаллохимические критерии хризотилового сырья, используемого для изготовления качественного фильтрационного картона.

Методом мессбауэровской спектроскопии был исследован хризотил-асбест, используемый в качестве сырья для производства фильтрационного картона. По своим техническим характеристикам изделия из этого картона были отнесены к двум группам: кондиционные и некондиционные. Характерные параметры ЯГР-спектров для четырех типичных изделий приведены в табл. 10.

Таблица 10

**Мессбауэровские параметры образцов ломкого хризотил-асбеста из изделий различного качества**

Качество изделия	$\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$		$\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$		$\text{Fe}^{2+}_{\text{VI}}$	
	$\Delta_1$	$S_1$	$\Delta_2$	$S_2$	$\Delta_3$	$S_3$
1 Кондиционное	0,72	0,26	0,40	0,08	2,74	0,66
2 Кондиционное	0,73	0,28	0,42	0,08	2,72	0,64
3 Некондиционное	0,74	0,23	0,38	0,21	2,74	0,56
4 Некондиционное	0,73	0,22	0,42	0,20	2,73	0,58

Примечание:  $\Delta$ -квадрупольное расщепление,  $S$ -относительное содержание ионов железа в каждой позиции.

По величине квадрупольного расщепления  $\Delta_1$  для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической координации и отношению  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$  видно (табл. 10), что изученные образцы принадлежат к ломкой разновидности. Из таблицы также можно выделить кристаллохимические критерии волокна хризотил-асбеста, характерные для кондиционных и некондиционных изделий. Волокно кондиционных изделий характеризуется: содержанием ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , равным  $\sim 65\%$  от всего структурного железа; отношением  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} / \text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$ , равным  $\sim 3,5$ , то есть имеет кристаллохимические характеристики, типичные для хризотил-асбеста ломкой разновидности. В то же время у волокна некондиционных изделий содержание ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в среднем на 10% меньше, а отношение  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} / \text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$  приблизительно равно 1, свидетельствуя о том, что это волокно по своим кристаллохимическим характеристикам отличается от ломкой разновидности и не годится для производства качественного фильтрационного картона.

То есть в структурном отношении хризотил, дающий кондиционное изделие, должен обладать повышенной степенью диоктаэдричности структуры.

Предложенные кристаллохимические критерии волокна, идущего на изготовление кондиционного изделия были использованы при разбраковке сырья на стадии его отбора. Методика была апробирована на ОАО «Марийский ЦБК».

Представлены результаты фазового минералогического анализа руд различных горных пород на железосодержащие примеси, отрицательно влияющие на качество исходного сырья.

В спектрах ЭПР некоторых горных пород (ракушняковые фосфориты, битуминозный песчаник, баритовые руды, известняки и глинистые породы), зафиксированы ранее неизвестные группы линий поглощения, обязанные нескольким парамагнитным центрам (ПЦ). С использованием данных ЯГР было показано, что наблюдаемые ПЦ принадлежат пириту и предложена модель одного из них:  $Mn^{2+}$  в низкоспиновом состоянии, изоморфно замещающий ионы  $Fe^{2+}$ . Все группы линий наблюдаются только при температуре жидкого азота (77 К). Было также изучено поведение интенсивности линий в процессе пульсационного отжига до 500°C с последующей записью спектров ЭПР при 77 К. Зависимость интенсивности ПЦ  $SH$  и  $S'$  от температуры отжига предложено использовать в качестве своеобразных геотермометров. С помощью метода ЭПР по выявленным парамагнитным центрам можно проводить экспресс анализ горных пород на примесный пирит.

С использованием ЯГР-спектроскопии разработана методика фазового минералогического анализа железосодержащих компонентов в фосфоритовых (табл. 11, 12) и баритовых рудах различных типов.

Она применима для выявления типоморфных особенностей фосфоритовых и баритовых руд, где железосодержащие минералы являются вредной примесью, ослабляющей агрохимический потенциал фосфатного сырья и отрицательно влияющей на качество баритового концентрата, а результаты могут быть использованы при выборе рациональных методов их обогащения.

Таблица 11

**ЯГР-параметры основных железосодержащих минералов  
желваковых фосфоритов**

№ п/п	Минерал	Валентность	$\Delta$ , мм/с	$\delta$ , мм/с
1	Глауконит	Fe(3+)	0.40(0.02)	0.32(0.02)
		Fe(2+)	2.73	1.11
		Fe(2+)	1.82	1.15
2	Сидерит	Fe(2+)	1.78	1.16
3	Пирит	Fe(2+)	0.62	0.30
4	Гетит	Fe(3+)	0.63	0.33
5	Хлорит	Fe(2+)	2.65	1.08
		Fe(3+)	0.94	0.35
6	Монтмориллонит	Fe(3+)	0.55	0.32



Таблица 12

**ЯГР-параметры основных железосодержащих минералов  
песчаниково-зернистых фосфоритов**

№ п/п	Минерал	Валентность	$\Delta$ , мм/с	$\delta$ , мм/с
1	Пирит	Fe(2)	0.62(0.02)	0.30(0.02)
2	Ильменит	Fe(2)	0.82	0.98
3	Гранат	Fe(2)	3.50	1.28
4	Эпидот	Fe(3)	1.95	0.33
5	Ставролит	Fe(2)	2.20	1.00
6	Турмалин	Fe(2)	2.48	1.09
		Fe(2)	2.10	1.01
		Fe(3)	0.88	0.37

Практическим результатом воплощения идеи об использовании метода ЯГР для фазового минералогического анализа фосфоритов стала разработка методической рекомендации, прошедшей апробацию и утвержденной НСОМ-МИ в качестве отраслевого нормативного документа.

### Заключение

1. Создана научно-методическая база для использования мессбауэровской спектроскопии в практике геолого-минералогических и технологических исследований ряда промышленных минералов различных геолого-промышленных типов основных месторождений России и сопредельных государств, что позволило решить широкий перечень прикладных задач.

2. Предложена методика изучения распределения ионов железа в кристаллической решетке слоистых силикатов, позволившая, с учетом особенностей структуры и состава исследуемых объектов, провести расчеты величин квадрупольных расщеплений ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и интерпретировать ЯГР-спектры флогопита, мусковита, вермикулита, хризотил-асбеста.

- Выявлены механизмы зарядовой компенсации при изоморфном вхождении иона  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическую сетку минералов. Показано, что в положении  $\text{P}_2$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\Delta_2 \approx 0,6-1,0$  мм/с) компенсация заряда осуществляется посредством образования комплексов  $\text{Me}^{3+}_{\text{VI}} - \text{O}^{2-} - \text{Me}^{3+}_{\text{IV}}$  в смежных окта- и тетрапозициях структуры. В положении  $\text{P}_3$  с максимальным значением квадрупольного расщепления ( $\Delta_3 \approx 1,2-1,6$  мм/с) - за счет вакансий в октапозициях, ближайших к иону  $\text{Fe}^{3+}$ , что приводит к образованию участков локальной диоктаэдричности структуры.

- Определены направления Z-компоненты тензора градиента электрического поля иона  $\text{Fe}^{3+}$  в неэквивалентных позициях структуры ( $\text{P}_2$  и  $\text{P}_3$ ), которые свидетельствуют о различном характере анизотропии химической связи иона  $\text{Fe}^{3+}$  в этих позициях и согласуются с предложенными механизмами зарядовой компенсации.

3. Предложена методика варьирования «мессбауэровской толщины» поглотителя при съемке ЯГР-спектров, позволившая:

- выявить неразрешенные слабые линии в мессбауэровских спектрах слюд;

- доказать возможность вхождения изоморфных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в кальциевую позицию структуры доломита, а не только в магниевую, как считалось ранее.

4. Исследован характер изменения кристаллохимических особенностей мусковита по зонам роста. Показано, что отношение заселенности двух позиций ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрической сетке минерала –  $M_2/M_1$  представлено симметричной относительно центра кристалла синусоидальной кривой с периодом волны в прямой зависимости от его размера, что было использовано при создании методики оценки качества и группового состава промышленного мусковита при керновом опробовании.

5. Установлено наличие трех форм локализации гидратированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре цеолита с различным характером связи молекул воды с каркасом минерала.

6. Совместное исследование позиций замещения иона  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре минералов методами ЯГР, ЭПР и оптической спектроскопии позволило, с одной стороны, получить более детальные структурно-спектроскопические характеристики выделенных центров иона  $\text{Fe}^{3+}$ , с другой – с помощью мессбауэровской спектроскопии расшифровать ранее неизвестные парамагнитные центры в спектрах, полученных другими резонансными методами. Это дало возможность установить ряд высокоинформативных спектроскопических параметров, повышающих экспрессность исследования кристаллохимических особенностей исследуемых минералов.

7. Показано, что величину мессбауэровских параметров и характер распределения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  по неэквивалентным позициям структуры слоистых силикатов можно использовать для выявления типоморфных признаков и выработки кристаллохимических критериев оценки качества минерального сырья:

- количественная оценка локальной диоктаэдричности слюд как кристаллохимический критерий на флогопитовые слюды – заменители мусковита;
- кристаллохимические особенности ионов железа в мусковитах Чупино-Лоухского района (большая степень окисленности ионов железа в октаэдрической координации с появлением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в более искаженной позиции  $P_3$ ) как один из типоморфных признаков на высококачественный мусковит;
- соотношение ионов железа в октаэдрической и тетраэдрической позициях хризотил-асбеста как типоморфный признак, позволяющий идентифицировать минералы апокарбонатного и гипербазитового типа и их прочностные разновидности.

8. Выявлены кристаллохимические особенности механизмов преобразования минералов при воздействии на них природных факторов и целенаправленном изменении технологических характеристик исходного сырья, улучшающем его потребительские свойства.

- Изучена роль ионов железа в механизме стадийного преобразования флогопит-гидрофлогопит-вермикулит. Предложены критерии различия исходных и преобразованных структур, основанные на экспериментальном определении кластеризации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (положение  $P_1$ ), приводящей к уменьшению потенциала электрического поля в межслоевом промежутке, что позволило уточнить механизм вспучивания вермикулита.

- Установлено, что химическое отбеливание молотого мусковита приводит к удалению тонкодисперсных частиц гидроксидов железа, уменьшению

доли структурных окисных ионов железа. Последнее сказывается на увеличении его белизны за счет уменьшения интенсивности полосы переноса заряда  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  и способствует, соответственно, повышению потребительских свойств мусковитового сырья.

- Дано объяснение светлой окраски керамического материала, получаемого при обжиге полиминеральных известковистых глин, обусловленное снижением содержания в продуктах обжига гематита и формированием структур волластонита и геленита, в которых ионы  $Fe^{3+}$  находятся в качестве изоморфной примеси, что существенно ослабляет их бурую окраску.

- Показано, что увеличение времени механоактивации глинистого сырья приводит к возрастанию в структуре его монтмориллонитовой составляющей отношения заселенностей двух неэквивалентных позиций иона  $Fe^{3+}$  в октаэдрическом слое ( $P_2/P_1$ ) и к нарушению межслоевых связей в структуре минерала. Последнее приводит к образованию поверхностно-активных кристаллитов, активность которых в ходе технологического процесса изготовления кирпича и обеспечивает большую прочность готового изделия.

- Разработаны кристаллохимические критерии для отбора хризотилового сырья, идущего на изготовление качественного (кондиционного) фильтрационного картона.

9. Разработанная методика фазового минералогического анализа железосодержащих минералов в фосфатных и баритовых рудах применима для выявления типоморфных особенностей этих руд, а также при разработке схем их технологического обогащения, где железосодержащие минералы являются вредной примесью, ослабляя агрохимический потенциал фосфатного сырья и отрицательно влияя на качество баритового концентрата.

### **Список основных работ автора, опубликованных по теме диссертации**

1. Булатов Ф.М. Мессбауэровская спектроскопия в изучении стадийных превращений в ряду флогопит-гидрофлогопит-вермикулит // Проблемы поисков и оценки минерально-сырьевых ресурсов: Тез. докл. Всероссийского совещания. - М.: Изд-во ВИМС, 1980. - С. 73-74.
2. Булатов Ф.М., Гузиев И.С., Эйриш М.В. Распределение ионов железа в кристаллохимической структуре флогопитов (по данным ЯГР-спектроскопии) // Материалы Всесоюзного симпозиума по проблеме изоморфизма. - Черноголовка, 1981. - С. 85.
3. Бахтин А.И., Булатов Ф.М., Эйриш М.В. Изоморфные ионы в кристаллохимической структуре хризотил-асбеста (по данным ЯГР и оптической спектроскопии) // Материалы Всесоюзного симпозиума по проблеме изоморфизма. - Черноголовка, 1981. - С. 82-83.
4. Бахтин А.И., Булатов Ф.М., Бурд Г.И., Эйриш М.В. Кристаллохимические и физико-химические особенности разновидностей хризотил-асбеста месторождений Казахстана и Урала // Геология, методы оценки и перспективы расширения сырьевой базы неметаллических полезных ископаемых Казахстана. - Алма-Ата: Изд-во Каз. ИМС, 1981. - С. 114-122.
5. Булатов Ф.М., Эйриш М.В. Гамма-резонансное исследование структурных

- разновидностей хризотил-асбеста// Физические методы исследования твердого тела. - Свердловск: Изд-во УПИ, 1982.- С. 45-49.
6. Бахтин А. И., Булатов Ф. М., Гузиев И. С., Эйриш М. В. О механизме преобразования флогопит - вермикулит по данным оптической и мессбауэровской спектроскопии// Минерал. Журнал.- 1982.- Т. 4.- № 3.- С. 44-50.
  7. Булатов Ф.М., Ивойлова Э.Х. Мессбауэровские спектры и дефекты структуры во флогопите и продуктах его преобразования//Материалы IX Всесоюзного совещания по рентгенографии минерального сырья.- Казань, 1983.- С.151.
  8. Башкиров Ш.Ш., Булатов Ф.М., Ивойлова Э.Х. Исследование хризотил-асбеста методом мессбауэровской спектроскопии// Материалы Международная конференция по применению эффекта Мессбауэра.- Алма-Ата, 1983.- С. 448.
  9. Булатов Ф.М., Ахунзянов Р.Р., Ивойлова Э.Х. Дефекты в структуре флогопитов по данным ЭПР и ЯГР// Материалы Всесоюзной конференции по магнитному резонансу в конденсированных средах.- Казань, 1984.- Ч.1.- С. 220.
  10. Крутиков В.Ф., Булатов Ф.М., Ивойлова Э.Х. Изоморфизм и радиационные центры в природных хризотил-асбестах и тальках// Материалы Всес. конф. по магнитному резонансу в конденсированных средах.- Казань, 1984.- Ч.1.- С. 221.
  11. Булатов Ф.М. Мессбауэровское исследование роли изоморфных ионов железа в кристаллической структуре слоистых силикатов: Автореф. дис. ... к-та физ.-мат. наук; КГУ.- Казань, 1984.- 20 с.
  12. Башкиров Ш. Ш., Булатов Ф. М., Ивойлова Э. Х. Кристаллохимия флогопита по данным мессбауэровской спектроскопии //Докл. АН СССР.- 1985.- Т. 282.- № 2.-С. 343—347.
  13. Булатов Ф.М., Ивойлова Э.Х. Структурные особенности хризотил-асбеста по данным мессбауэровской спектроскопии //Минералогический журнал.- 1985.- Т. 7.- № 2.- С. 22-29.
  14. Крутиков В.Ф., Булатов Ф.М. Об интерпретации спектров ЭПР иона  $Fe^{3+}$  в хризотил-асбестах с помощью ЯГР-спектроскопии// Минералогический журнал.- 1985.- Т. 7.- № 4.- С. 78-80.
  15. Бахтин А. И., Булатов Ф. М., Гузиев И. С. Кристаллохимическая информативность оптических и мессбауэровских параметров спектров железомagneзиальных слюд// Геохимия.- 1985.- № 9.- С. 1380-1385.
  16. Булатов Ф.М., Бахтин А.И. Распределение ионов  $Fe^{3+}$  в структуре слюды по данным ЯГР и оптической спектроскопии // Изв. Вузов, Физика.- 1985. -№ 9.- С. 109-110.
  17. Булатов Ф.М., Ивойлова Э.Х. Квадрупольные сверхтонкие взаимодействия в слюде // Материалы I Всесоюзного совещания по ядерно-спектроскопическим взаимодействиям.- М.: Изд-во МГУ, 1985.- С. 129.
  18. Boulatov F.M., Bashkirov Sh.Sh., Ivoilova E.Ch. The study of chrysotile-asbestos by Mossbauer spectroscopy // International Conference on the application of Mossbauer effect.- Leuven: Perg. Press, 1985.- P. 124.
  19. Бурд Г.И., Булатов Ф.М., Варфоломеева Е.К. и др. Структурные и кристаллохимические особенности маложелезистых хризотил-асбестов и пути их использования // Проблемы прогноза, поиска и разведки месторождений неметаллических полезных ископаемых: Тез. докладов Всесоюз. Совещания.- Ка-

заны: Изд-во Тасма, 1986.- С. 95-96.

20. Урасина Л.П., Галеев А.А., Булатов Ф.М., Шевелев А.И. Некоторые особенности магнетитовых доломитов // Проблемы прогноза, поиска и разведки месторождений неметаллических полезных ископаемых.- Казань: Изд-во Тасма, 1986. С. 152.

21. Булатов Ф.М. Мессбауэровские исследования структурных и кристаллохимических особенностей хризотил-асбеста // Методические рекомендации № 60.- М.- 1986.

22. Башкиров Ш.Ш., Булатов Ф.М., Яковлев В.В. Уточнение расшифровки слабозапрещенных ГР-спектров слоистых силикатов// Минерал. Журнал.- 1987.- Т. 9.- № 2.- С. 90-92.

23. Булатов Ф.М., Галеев А.А., Урасина Л.П. Характер изоморфизма ионов  $Fe^{2+}$  в природных образцах доломита по данным ЯГР-спектроскопии// Минералогический журнал.- 1987.- Т. 9.- № 2.- С. 79-81.

24. Булатов Ф.М. Выявление слабо-разрешенных линий мессбауэровского спектра путем варьирования толщины образца // Материалы Всесоюзного совещания по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий.- Грозный, 1987.- С. 110.

25. Булатов Ф.М., Гревцев В.А., Щербаков В.Д., Крутиков В.Ф. Оценка качества природных цеолитов и их технологических проб резонансными методами // Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве: Тез. докл. Всерос. совещания.- Казань: Изд-во КГУ, 1988.- Кн. 1.- С. 138.

26. Булатов Ф.М., Щербаков Н.А. Исследование зональности природных кристаллов мусковита с помощью гамма-резонансной спектроскопии // Материалы Всесоюзного совещания по прикладной мессбауэровской спектроскопии.- М., 1988.- С. 174.

27. Булатов Ф.М., Буров А.И. Гамма-резонансное исследование природы центров сорбции в цеолитах // Материалы Всесоюзного совещания по прикладной мессбауэровской спектроскопии.- М., 1988.- С. 184.

28. Булатов Ф.М., Щербаков Н.А. Особенности изоморфизма железа в мусковитах // Материалы VI Всесоюзного симпозиума по изоморфизму.- Звенигород, 1988.- С. 15.

29. Крутиков В.Ф., Булатов Ф.М. ЭПР и ЯГР-исследование парамагнитных центров в природных пиритах // Материалы VI Всесоюзн. симпозиума по изоморфизму.- Звенигород, 1988.- С. 113.

30. Булатов Ф.М., Конюхова Т.П. Гамма-резонансное исследование химически модифицированного филлипсита // Применение мессбауэровской спектроскопии в материаловедении: Тез. доклада Всерос. совещания.- Ижевск: Изд-во ФТИ УрО АН СССР, 1989.- С. 184-185.

31. Крутиков В.Ф., Булатов Ф.М. Парамагнитные центры в природных пиритах// Минералогический журнал.- 1989.- Т. 11.- № 3.- С. 64-67.

32. Булатов Ф.М., Манапов Р.А. Квадрупольные сверхтонкие взаимодействия на ионах железа в слюдах// Материалы VIII Международной конференции по сверхтонким взаимодействиям.- Прага, 1989.- С. В1-96.

33. Boulatov F.M., Manapov R.A. Mossbauer study of iron ion localization in natural zeolite structure// Abstracts of ICAME-89.- Budapest.- 1989.- V. 2.- P. 12.13a.

34. Булатов Ф.М., Ивойлова Э.Х., Щербаков Н.А. Гамма-резонансные исследования кристаллохимических особенностей мусковита// Прикладная мессбауэровская спектроскопия: Тез. докл. Всерос. совещания.- Казань: Изд-во КГУ, 1990.- С. 130.
35. Boulatov F.M., Ivoilova E.Ch., Scherbakov N.A. Gamma-resonance investigation of crystal-chemical peculiarities of muscovite // International Conference on the application of Mossbauer effect.- Nanjing: Nanjing Univ. Publ., 1991.- P. 7.42.
36. Boulatov F.M. Mossbauer effect in natural muscovite crystals // International Conference on the application of Mossbauer effect.- Nanjing: Nanjing Univ. Publ., 1991.- P. 7.43.
37. Boulatov F.M., Scherbakov N.A. Gamma-resonance spectroscopy of thermally treated muscovite // International Conference on the application of Mossbauer effect.- Nanjing: Nanjing Univ. Publ., 1991.- P. 15.04.
38. Щербаков Н.А., Аксенов Е.М., Булатов Ф.М. Типоморфизм промышленного мусковита как основа поисковых и оценочных критериев// Современные проблемы минералогии и сопредельных наук.- Санкт-Петербург, 1992.- С. 82-83.
39. Волкова С.А., Лыгина Т.З., Варфоломеева Е.К., Булатов Ф.М. и др. Атлас щелочных амфиболов// Методические рекомендации № 61.- М.- 1993.
40. Власов В.В., Аблямитов П.О., Лыгина Т.З., Ф.М.Булатов и др. Атлас природных промышленных цеолитовых руд// Методические рекомендации НСОММИ № 84.- М.: Изд-во ВИМС, 1994.- 95 с.
41. Свидетельство на комплект стандартных образцов фазового состава фосфоритов СОФС 1-4/94 ОСО 284-287/96. /Власов В.В., Лыгина Т.З., Романова Т.А., Подзигун Т.Ю., Крутиков В.Ф., Булатов Ф.М. и др., Казань, 1997.
42. Булатов Ф.М. Методика определения железосодержащих минералов в фосфоритовых рудах методом гамма-резонансной спектроскопии// Методические рекомендации № 126.- М.- 1998.
43. Свидетельство на комплексный стандартный образец химического и фазового состава цеолитсодержащей карбонатно-кремнистой породы СОФС 72/99 ОСО 288-99/ Власов В.В., Лыгина Т.З., Романова Т.А., Крутиков В.Ф. и др.- Казань.-1998.
44. Лузин В.П., Лузина Л.П., Щербаков В.Д., Лыгина Т.З., Булатов Ф.М. и др. Методические рекомендации и требования по комплексной оценке качества и технологических свойств основных видов нерудного минерального сырья при проведении геологоразведочных работ для фосфоритов, каолина, калийных солей, бентонитов, мелкозернистых слюд и вермикулита// Методические рекомендации № 91.- М.- 1999.
45. Булатов Ф.М. Диагностика минералов, содержащих железо в магнезитовых породах методом гамма-резонансной спектроскопии// Методические рекомендации № 134.- М.- 1999.
46. Булатов Ф.М., Власов В.В., Горбачев Б.Ф. Гамма-резонансные и рентгенографические исследования продуктов обжига известковистых глин с целью выяснения природы светлой окраски керамического черепка // Методы аналитических и технологических исследований неметаллических полезных ископаемых: Тез. докл. Всерос. совещания.- Казань: Изд-во Каз. ун-та, 1999.- С. 109.



47. Булатов Ф.М., Хасанов Р.А., Корнилов А.В. Изменение кристаллической структуры монтмориллонита в составе глинистого сырья под влиянием механоактивации по данным ЯГР // Методы аналитических и технологических исследований неметаллических полезных ископаемых: Тез. докл. Всерос. совещания.- Казань: Изд-во Каз. ун-та, 1999.- С. 110.
48. Булатов Ф.М., Власов В.В., Горбачев Б.Ф. Гамма-резонансные и рентгенографические исследования продуктов обжига известковистых глин// Разведка и охрана недр.- 2000.- № 9.- С. 31-33.
49. Булатов Ф.М., Хасанов Р.А., Корнилов А.В. и др. Изменение кристаллической структуры монтмориллонита под влиянием механоактивации// Разведка и охрана недр.- 2000.- № 9.- С. 33-35.
50. Булатов Ф.М. Гамма-резонансное исследование продуктов обжига известковистых глин// Материалы Международной конференции «Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика».- Казань.- 2000.- С. 138.
51. Булатов Ф.М. Гамма-резонансное исследование изменений в состоянии структурного железа глинистого сырья после его механического измельчения// Материалы Международной конференции «Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика».- Казань.- 2000.- С. 139.
52. Boulatov F.M., Scherbakov N.A. Crystal-chemical peculiarities of leaf muscovite according Mossbauer spectroscopy// Abstracts of ICAME-2001.- Oxford, 2001.- T6/8.
53. Boulatov F.M., Scherbakov N.A. Investigation of zonality of muscovite crystals by Mossbauer effect and optical spectroscopy // International Conference on the application of Mossbauer effect.- Oxford: Kluwer Acad Publ., 2001.- P. T6/7.
54. Булатов Ф.М., Щербаков Н.А. Мессбауэровское изучение химически отбеленного мусковита// Материалы VIII Международной конференции Мессбауэровская спектроскопия и ее применения.- С-Петер.: Изд-во С-Петер. ГУ, 2002.- С. 185.
55. Хасанов Р.А., Булатов Ф.М., Корнилов А.В., Гонюх и др. Исследование процессов, протекающих в монтмориллонитовой составляющей глинистого сырья при его механоактивации методами ДТА, ЯГР и ИК-спектроскопии// Прикладная геохимия (Аналитические исследования).- М: Изд-во ИМГРЭ, 2003.- Вып. 4.- С. 37-43.
56. Горбачев Б.Ф., Корнилов А.В., Гонюх В.М., Булатов Ф.М. Термоаналитические, рентгенографические и гамма-резонансные исследования известковистых глин с целью оптимизации обжига изделий на их основе// Сб. «Прикладная геохимия» (Аналитические исследования).- М: ИМГРЭ, 2003.- С. 242-249.
57. Булатов Ф.М., Щербаков Н.А., Щербакова Т.А. Исследование процессов отбеливания молотого мусковита физико-химическими методами // Минерал. журнал.- 2003.- № 4.- Т. 25.- С. 78-81.
58. Булатов Ф.М. Гамма-резонансное исследование кристаллохимических особенностей слоистых силикатов // Мессбауэровская спектроскопия и ее применения: Материалы IX Международной конференции: Екатеринбург.- 2004. - С. 158.
59. Boulatov F.M., Krutikov V.F. Distribution of  $Fe^{3+}$  ions on positions of re-

placement in chrysotile-asbestos according to electronic spin (ESR) and nuclear  $\gamma$ -resonances (NGR)// Intern. conf. «Modern development of magnetic resonance».- Kazan: Sky-S Ltd., 2004.- P. 330-331.

60. Булатов Ф.М. Исследование баритовых руд методом гамма-резонансной спектроскопии //Исследование баритовых руд комплексом физико-химических методов. - Казань: Изд-во «Русский комплект», 2004.- С. 64-66.

61.Булатов Ф.М. Исследование природных и модифицированных бентонитов и бентонитоподобных глин комплексом методов. Исследования методом ЯГР // Бентониты и бентонитоподобные глины. Классификация, особенности состава, физико-химические и технологические свойства.- Казань: Изд-во ЦНИГРИ, 2005.- С. 25, 50-53.

62.Булатов Ф.М. Исследование фосфатных руд методом гамма-резонансной спектроскопии //Фосфатные руды России. Классификация, особенности состава и строения.-Казань: Изд-во ЦНИГРИ, 2005.- С. 102-103, 184, 204-205, 213-214.

63. Boulatov F.M., Krutikov V.F. Crystallochemical Features of Chrysotile-Asbestos Varieties According to Electronic Spin (ESR) and Nuclear  $\gamma$ -Resonances (NGR)// Applied Magnetic Resonance.- 2005.- № 29.- P. 669-673.

64. Булатов Ф.М. Локализация ионов железа в структуре природных цеолитов по данным гамма-резонансной спектроскопии// Материалы X Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения».- Ижевск, 2006.- С. 137.

65. Булатов Ф.М. Кристаллохимическая информативность мессбауэровских исследований промышленного мусковита // Разведка и охрана недр.- 2009.- № 8.- С. 22-26.

66. Булатов Ф.М. Исследование кристаллохимических особенностей природных цеолитов для решения вопросов технологической минералогии // Разведка и охрана недр.- 2009.- № 12.- С. 51-53.

67. Булатов Ф.М. Типоморфизм и кристаллохимические особенности слоистых силикатов по данным мессбауэровской спектроскопии // Георесурсы.- 2012.- № 6(48).- С. 3-8.

68. Булатов Ф.М. Методические приемы мессбауэровской спектроскопии, повышающие ее кристаллохимическую информативность при решении вопросов прикладной минералогии нерудных полезных ископаемых // Георесурсы.- 2012.- № 6(48).- С. 31-34.